

MŰDSZERTANI KÖZLEMÉNYEK

**KÖZETANALITIKAI
MŰSZEREK 1980**

Lektor:

DR. KISS JÁNOS

Írta:

DR. IKRÉNYI KÁROLY

Munkatársak:

**DR. BARTHA ANDRÁS
GUZYNÉ SOMOGYI ARANKA
SOHÁNÉ SZALAY KAROLA
SZIRMAINÉ SASHEGYI MÁRIA**

Technikai szerkesztő:

HORVÁTHNÉ OLLÁRY GABRIELLA

Szakszerkesztő:

TÓTHNÉ MAKK ÁGNES

Kiadja a Magyar Állami Földtani Intézet

Felelős kiadó: DR. HÁMOR GÉZA igazgató

Készült a Magyar Állami Földtani Intézet nyomdájában

IBM Composer szedőgépen, rotaprint sokszorosítással

Felelős vezető: Dékány Albert

Ívterjedelem: 3,5 A/5. Példányszám: 500. Engedélyszám: 44803/83.

ISBN 963 671 017 1 ISSN 0324 4571

1. BEVEZETÉS

A Magyar Állami Földtani Intézetben legutoljára 1973-ban jelent meg összeállítás a kőzetminták és vízminták meghatározásának analitikai kémiai módszereiről a Módszertani Közlemények sorozat Kémiai Elemzések című kiadványában. Az 1972-ben és 1973-ban leírt módszerek a megelőző évtizedek tapasztalatait tükrözték, így — néhány alkotó fotometriás és lángfotometriás meghatározása mellett — elsősorban gravimetriás és titrimetriás analízis képezte a minor és főkomponensek meghatározásának gerincét. Ezeknek a módszereknek érzékenysége és termelékenysége nem volt teljesen kielégítő, szelektivitásuk és pontosságuk pedig a gondos preparatív munkán alapuló kémiai elválasztásoktól függött.

A hatvanas években a hazánkban is kibontakozó elektroanalitikai műszergyártás, valamint a reális árérték arányú jó minőségű atomabszorpciós spektrométerek forgalomba kerülése a hatvanas évek végétől lehetővé tette azt, hogy a kőzet- és vízminták elemzésének súlypontját műszeres analitikai alapra helyezzük át. Erre inspirált a sorozatelemzések iránt megnőtt igény, valamint egyes elemek kisebb koncentráció-tartományban történő (vagy korábban nem vizsgált elemek) meghatározásának szükségessége.

Az analitikai kémiai laboratóriumok felszerelésének és műszerparkjának rekonstrukciója 1976-tól indult meg, és első ütemében 1979 végéig közel három millió forintos (részben devizaigényes) beruházással a kőzetminták korszerű elemzési rendszerét kívántuk kialakítani. A sokéves átlaghoz viszonyított közel 50%-os termelékenység növekedés (1979-ben) mutatja, hogy a műszeres analitika laboratóriumainkban gyakorlattá vált, és ez nemcsak a beruházásnak, hanem a kutatók és technikusok egyre fejlődő tudományos és műszaki kultúrájának, valamint az ehhez kapcsolódó új munkarendnek köszönhető. Hangsúlyozni kell, hogy a hagyományos analitikai kémiai módszereket nem számoljuk fel, hanem — a több évtizedes tapasztalat értékeit felhasználva — megőrizzük, és az igényelt elemzések mennyiségétől és minőségétől függően alkalmazzuk az analitikai munka optimális ütemezése céljából.

Jelen módszertani összeállításunk célja az volt, hogy

- leírjuk az utóbbi években kifejlesztett és Intézetünkben a speciális kőzetanalitikai igényeknek megfelelően adaptált műszeres analitikai kémiai módszereket,
- és a mintaanyag típusától függően áttekintést adjunk az ajánlott elemzési rendszerekről.

Összeállításunk csaknem kizárólag a helyi és jelenlegi elemzési módszereket ismerteti e kiadvány szűkreszabott keretei között; nem tekintettük célunknak sem az ismertett módszereknek egyéb módszerekkel való összehasonlítását, sem a felhasznált és vonatkozó szakirodalom felsorolását.

Tekintettel arra, hogy hazánkban sem korszerű kőzetanalitikai monográfia, sem pedig szabvány még nincs (míg például a vizek és a talajok elemzésére MSZ és KGST szabványok vannak), távlati célunk, hogy ez a módszertani összeállítás alapjául szolgáljon hazai szinten a kőzet- és vízminták elemzésének egységesítéséhez, standardizálásához.

Azt, hogy egy adott minta egyes komponenseit milyen módszerrel elemezzük, elsősorban a minta fajtája és a rendelkezésre álló lehetőségek (műszer, munkaerő, idő, segédanyagellátás stb.) döntik el. A minta fajtájától függő elemzési szisztémákat az Ajánlott elemzési rendszerek című fejezetben néhány típusmintán mutatjuk meg, míg a jelenleg meglevő lehetőségeket részletesen a Feltárási módszerek (3.), a Spektrometriás módszerek (4.) és az Elektrokémiai módszerek (5.) fejezetekben ismertetjük az előző Módszertani Közleményekben foglaltak ismétlésének kerülésével.

Meg kell jegyeznünk, hogy a leírások az 1980-ban fennálló műszaki-tudományos szintet tükrözik; kémiai laboratóriumaink rekonstrukciójának második ütemében pedig további fejlődés várható.

2. AJÁNLOTT ELEMZÉSI RENDSZEREK

Bár a kőzetminták elemzési tervét a megrendelő geológus állítja össze anyagvizsgálati elképzelése alapján, a célszerű elemzési rendszerek kialakításával és ajánlatával a vegyész analitikus elősegítheti a több információt tartalmazó, geológiai–geokémiai szempontból jól feldolgozható analitikai kémiai adatszolgáltatást.

Öt, egymástól lényegesen eltérő kőzettípus elemzési rendszerére látunk ajánlatot az alábbi blokk-diagramokon (1–5. ábra). A megrendelő céljaitól függően (szénhidrogén vagy ércprognózis, genetikai vizsgálat, térképezés, készlet felmérés stb.), vagy a típusok közötti átmeneti jellegnek megfelelően a diagram blokkjai közül néhány elhagyható, vagy más – esetleg speciális – vizsgálattal helyettesíthető.

2.1. Szilikátos (mágmás) kőzettípus

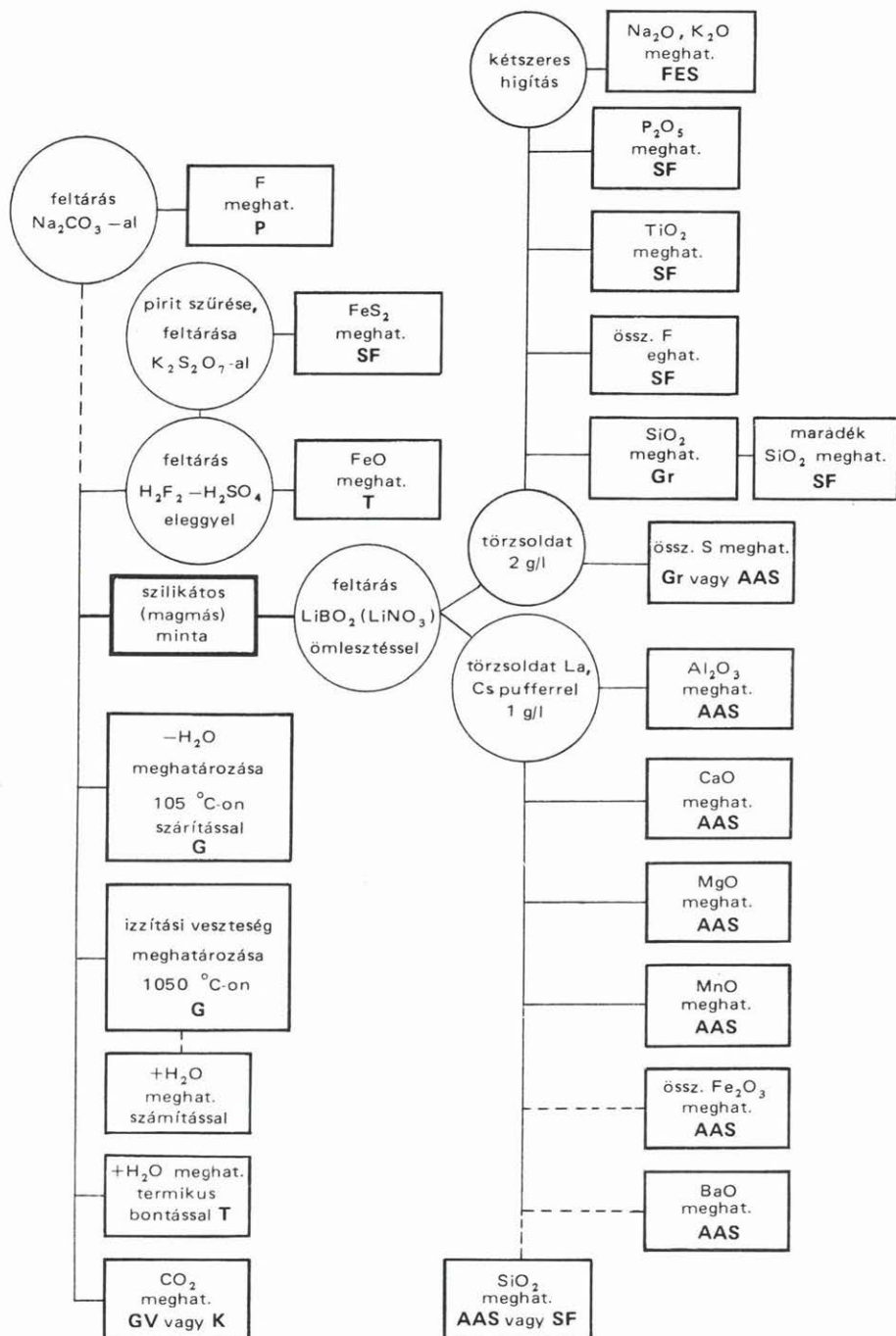
Az 1. ábrán látható a mágmás (esetleg metamorf) szilikátos kőzetminta elemzési rendszere SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , és $+\text{H}_2\text{O}$ főkomponensekre, TiO_2 , MnO , BaO , P_2O_5 minor és $-\text{H}_2\text{O}$, CO_2 , összes S, F és pirit kísérő komponensekre. Az ilyen részletes analízis akkor ajánlott, ha a megrendelő a megfelelő számítási rendszerrel, esetleg valamelyik fázisanalitikai módszer eredményeire támaszkodva kiszámítja a kőzetalkotó kristályfázisok mennyiségét a mintában.

Más kőzettípusok elemzési rendszerében a „szilikát analízis” blokk ilyen elemzési rendszert (esetleg ennek egyszerűsített változatát) jelenti.

2.2. Hidroszilikátos (agyagos) kőzettípus

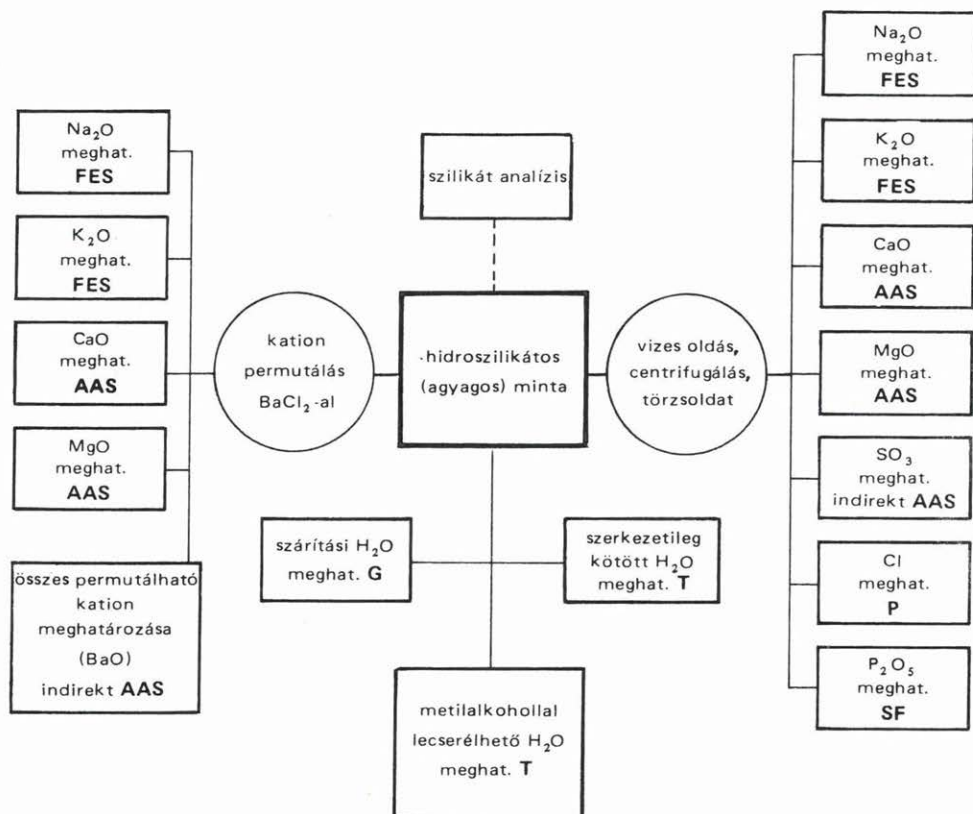
Az agyagos minták fő-, minor és mikroelem koncentrációja a lepusztulási terület földtani felépítésére, a kőzet mállásának és a törmelék szállításának jellegére adhat választ.

A 2. ábrán az agyagos mintákhoz olyan vizsgálati módszereket ajánlunk, amelyek az üledék képződésének körülményeire, illetve a leülepedés utáni változásokra adhat felvilágosítást. Meghatározhatóak a különböző erősséggel kötődő víztartalom (adszorptív, rétegeközi és szerkezeti víz), az üledékben maradt vízzel kioldható kationok és anionok, valamint a minta kationcserélő képessége.

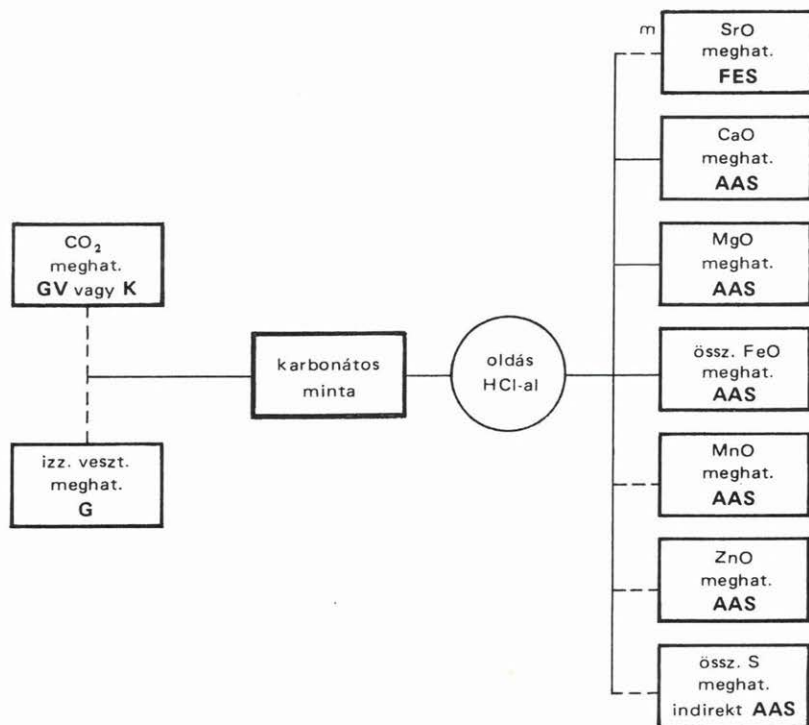


1. ábra. Szilikátos (magma) kőzetek kémiai elemzési rendszerének blokkdiagramja

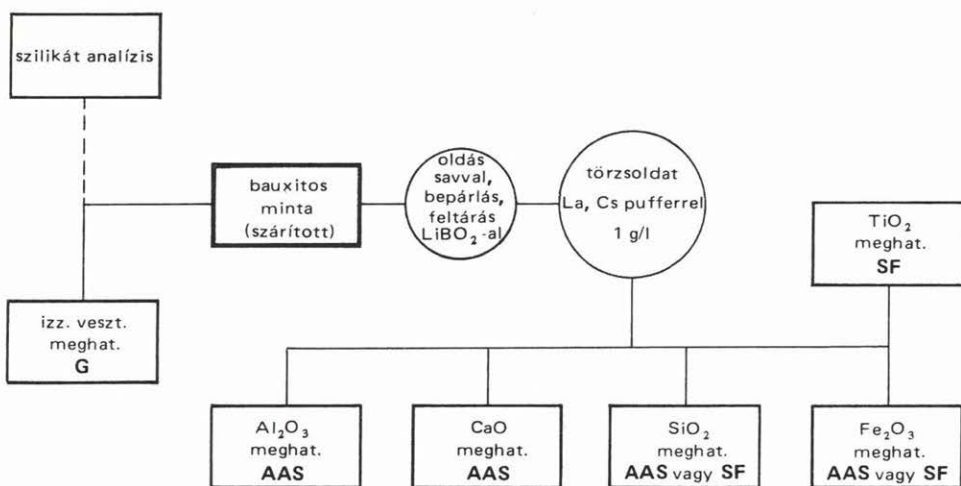
AAS: atomabszorpciós spektrometria; FES: lángemissziós spektrometria; Gr: gravimetria; GV: gázvolumetria; K: konduktometria; P: potenciometria; Pol: polarográfia; SF: spektrofotometria; T: titrimetria; G: súlymérés; folytonos vonal: a szokásos elemzési folyamat iránya; szaggatott vonal: vagy esetleges elemzési folyamat iránya; négyszögletes blokk: a meghatározandó komponenst és a módszer rövidítését tartalmazza; kerek blokk: a feltárás és törzsoldatkészítés lényeges lépéseit tartalmazza; vastagított négyszögletes blokk: kiindulási anyag (minta)



2. ábra. Hidroszilikátos (agyagos) kőzetek kémiai elemzési rendszerének blokkdiagramja (jelmagyarázat az 1. ábrán)



3. ábra. Karbonátos kőzetek kémiai elemzési rendszerének blokkdiagramja (jelmagyarázat az 1. ábrán)



4. ábra. Bauxitos kőzetek kémiai elemzési rendszerének blokkdiagramja (jelmagyarázat az 1. ábrán)

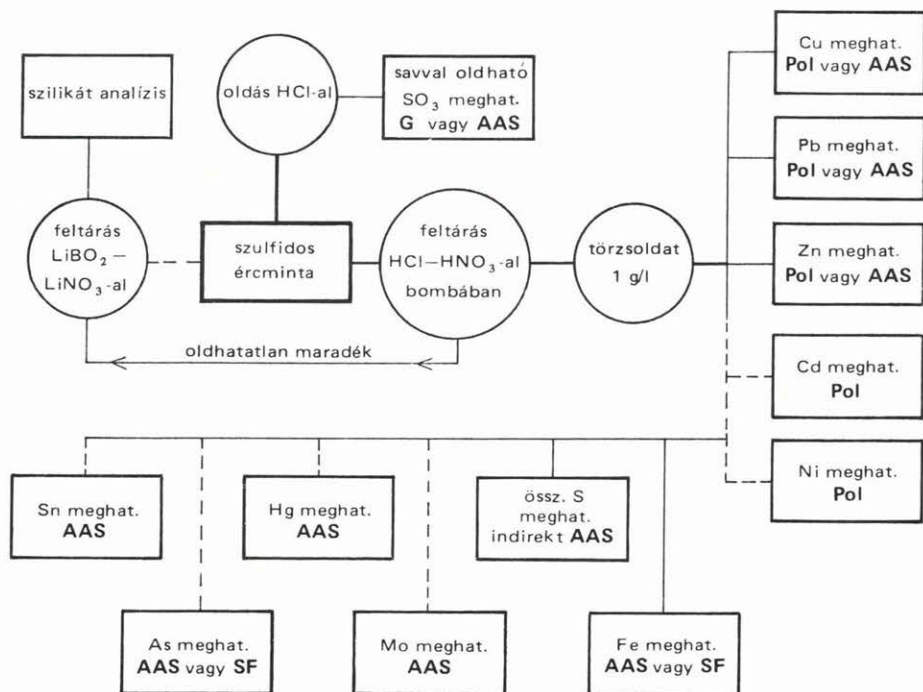
2.3. Karbonátos kőzettípus

A karbonátos kőzeteket sósavas oldással választjuk el a szilikátos kőzetalkotóktól, bár a sósavas oldás hidroxidos (limonit, hidrargillit stb.), szulfátos (gipsz, anhidrit, alunit stb.) és egyes oxidos és szulfidos üledékes kőzetalkotókat is oldatba vihet.

Felmérő vizsgálatokhoz elsősorban a savval kioldható kalcium- és magnézium-tartalom meghatározása célszerű, az igényesebb – elsősorban genetikai célú – vizsgálatok számára a 3. ábrán látható módon a savval kioldható vas, mangán, stroncium, valamint a szulfát- (esetleg cink) tartalom meghatározása ajánlható, ezen felül a karbonátos minta izzítási veszteségének vagy szén-dioxid tartalmának mérésére lehet szükség.

2.4. Bauxitos kőzettípus

A bauxitkutatás számára azonosító vizsgálatként javasolható a minta alumínium- és szilíciumtartalmának meghatározása, és az $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ modulus kiszámítása. Igényesebb (genetikai, prognosztikai stb.) vizsgálat számára a 105°C -on szárított mintának titán-, vas-, kalcium- és víztartalom-meghatározása ajánlott (mikroelem meghatározásokkal kiegészítve) a 4. ábrán látható elemzési rendszer szerint.



5. ábra. Szulfidos típusú ércek kémiai elemzési rendszerének blokkdiagramja (jelmagyarázat az 1. ábrán)

2.5. Szulfidos érc típus

Amennyiben a kőzetmintában a szulfidos ércásványok (elsősorban pirit) mennyisége kicsi (néhány %), a felméréshez elegendő a szulfidos ként és a pirites-kalkopirites vasat meghatározni. Ha az ércben más kalkofil elem dúsulása is várható, célszerű a réz-, cink- és ólomtartalom meghatározását elvégezni. Elsősorban igényesebb vizsgálatok számára kadmium-, nikkel-, molibdén-, ón-, arzén- és higanytartalom meghatározási módszerek állnak rendelkezésre (ld. 5. ábra). A szulfidos ásványokat a szilikátos meddőből sósav-salétromsavas kioldással választjuk el, ez utóbbi szükség esetén szilikát-analízisnek vethető alá. Híg sósavas oldással meghatározható a minta szulfáttartalma, amely a szulfidos érc mállottságának mértékére nyújt felvilágosítást.

3. FELTÁRÁSI MÓDSZEREK

A szilárd kőzetminták általában vízben oldhatatlanok, ezért az oldatos analitikai kémiai módszerek számára fel kell tártatni a kőzeteket. A feltárás lehet szelektív, vagy az egész kőzetminta oldatba vitelét szolgálja. Az alkalmazott feltárási eljárásokat három fő típusra oszthatjuk:

- ömlesztéses feltárások
- savas feltárások
- speciális feltárások.

3.1. Ömlesztéses feltárások

A magasabb hőmérsékleten, nem-vizes közegben (olvadékban) végzett feltárások szilikátos minták esetén lúgos (lítium-metaborát, szóda, kálium-hidroxid stb.), oxidos alapanyag esetén savas (kálium-piroszulfát) ömlesztéssel, és az ömledék savas oldásával készülnek.

3.1.1. Lítium-metaborátos feltárás

Laboratóriumainkban leggyakrabban lítium-metaboráttal tárunk fel, bevezetését elsősorban az atomabszorpciós és lángemissziós spektrometria térhódítása tette szükségessé. Előnye a szódás és az alkáli-hidroxidos feltárásokkal szemben, hogy a szilikátos kőzetek feltárása során illékony vegyületek (szén-dioxid, víz) nem keletkeznek, és a lítium-metaborátos törzsoldat alkalmas az összes szükséges fő és minor komponens meghatározására (kivéve természetesen a lítiumot és a bórt). A feltárásra platina (1% Ir), platina-arany (5% Au) és grafittégely egyaránt használható. A két utóbbi előnye, hogy az ömledék nem nedvesíti a tégely falát, és így az anyag maradék nélkül kiönthető a tégelyből. Mivel a grafittégelyben történő feltárást inert gázban kell végezni, és a grafit kedvezőtlenül redukív és karbidképző, a platinatégelyben történő feltárást részesítjük előnyben.

A feltáráshoz a finomra porított mintából 0,5 g-t $\pm 0,2$ mg pontossággal a tégelybe mérünk és 1,16 g vízmentes lítium-metaboráttal gondosan elkeverjük. Láng felett vagy kemencében 900–1000 °C-on melegítjük a feltárás végéig, amelyet az olvadék teljes feltisztulása jelez. A feltárás után

a platinatégelyt fogó segítségével úgy forgatjuk, hogy az ömledék a falán vékony rétegben szétterülve dermedjen meg. Ezután 100 ml-es magas főzőpohárban 50 ml ionmentes vízben hirtelen lehűtjük, a téglyebe keverőmágnest teszünk, és 5 ml 1:1 hígítású sósavat adunk hozzá. Mágneses keverővel kb. 10 percig kevertetjük, majd újabb 5 ml 1:1 sósav hozzáadása után a kevertetést a teljes oldódásig folytatjuk. A téglyét a pohárból kiemeljük, gondosan lemossuk és az oldatot 250 ml-es mérőlombikba átmoszuk és jelig töltjük (2 g/l mintakonzentráció).

Az így elkészített Li–2 jelzésű törzsoldatból aliquot részt kivéve elvégezhetők a gravimetriás és fotometriás meghatározások, kétszeres hígítás után pedig a láng-fotometriás meghatározások. Amennyiben a Li–2 törzsoldatot úgy hígítjuk kétszeresére, hogy 2 g/l La-t és 1 g/l Cs-t, valamint 0,1 mol/l sósavat tartalmazzon, a Li–1 törzsoldathoz jutunk, amelyből az atomabszorpciós spektrometriás meghatározások végezhetők el.

A vízmentes lítium-metaborátot a kereskedelembe kapható $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból készítjük, nagyméretű platina tálban először 160 °C-on (DTA csúcs minimuma) fél órán át, majd 350 °C-on (TG lépcső vége) 2–3 órán át dehidratáljuk. Kihűlés után porcelán mozsárban szétdörzsöljük és jól záradó edényben tároljuk.

Lítium-metaborátot előállíthatunk úgy is, hogy 73,9 g vízmentes lítium-karbonátot és 123,6 g bórsavat platina tálban összekeverünk, először 1 órán át 120 °C-on, majd 2–3 órán át 610 °C-on (TG lépcső vége) dehidratáljuk, utána porítjuk.

3.1.2. Szódás feltárás

Platinatégelybe 1,00 g $\pm 0,5$ mg finom kőzetport mérünk be, 7 g vízmentes nátrium-karbonátot adunk hozzá, vékony üvegbottal jól összekverjük, végül a keveréket 1 g nátrium-karbonáttal befedjük. A platina tetővel lefedett téglyét gázláng felett óvatosan hevítjük (hirtelen hevítéskor kifuthat az ömledék), a hevítést később MÁKER-égővel fokozzuk. A feltárás befejezésekor az olvadék egyenletesen kavargó, buborék kiválás nem tapasztalható. 250 ml-es alacsony főzőpohárba 50 ml ionmentes vizet teszünk, ebbe helyezzük bele a kihűlt téglyét, kis adagokban 50 ml 1:1 hígítású sósavat adagolunk hozzá, óráveggel lefedjük. Az ömledék tökéletes feoldódása után a téglyét és fedelét kiemeljük a pohárból, lemossuk az oldatba, amelyet ezután platina vagy porcelán tálba öntünk és vízfürdőn bepároljuk. A kovaszav dehidratálása, szűrése, mosása, kiizzítása, lefűstölése, újraizzítása után a téglyében maradt fémoxidokat piroszulfáttal feltárjuk, és ezt az oldatot a kovaszav szűrléséhez adjuk, 500 ml-es mérőlombikban jelig töltjük.

Ez az Na–2 törzsoldat 2 g/l minta- és 0,5 mol/l sósav koncentrációjú, az alkáliák és a mangán kivételével ebből a törzsoldatból a többi alkotó meghatározható a hagyományos módszerekkel. Az Na–2 törzsoldat nagy szárazanyag-tartalma miatt atomabszorpciós spektrometriás meghatározásokra nem alkalmas.

3.1.3. Kálium-hidroxidos feltárás

Füllel ellátott ezüsttégelybe vagy tálba 0,25–1,0 g finomra porított kőzetmintát teszünk, néhány ml alkoholos kálium-hidroxid oldattal szuszpendáljuk, az alkoholt vízfürdőn elpárologtatjuk, majd 13 g kálium-hidroxidot adunk hozzá. Nagyobb Fe_2O_3 tartalmú minták esetén szűrőpapír darabkát teszünk hozzá a vas(III)-ásványok redukciója érdekében, és óvatosan megömlesztjük gázláng felett. A feltárási reakció során jelentős mennyiségű víz távozik az olvadékból, amely kálium-hidroxiddal szennyezi a környezetet, ezért jól húzó vegyifülkében végezzük a feltárást. A víz eltávolítása után az ömledék híg folyós, áttetszően zöld színű, a feltárás befejezése előtt megbarnul ezüst-hidroxid keletkezése miatt.

A kihűlt ömledéket kb. 200 ml vízzel oldjuk, sósavval történő átsavanyítással és kovasavmentesítéssel az Na—2 törzsoldathoz hasonló K—2 törzsoldatot nyerjük (2 g/l mintakonzentráció), és hasonló módon dolgozzuk fel. Ez a feltérési módszer elég gyors, a feltérás során keletkezett kevés ezüst nem zavarja a komplexometriás meghatározásokat.

Amennyiben a kálium-hidroxidos feltérást a kovasav fotometriás meghatározása miatt végezzük, átsavanyítás nélkül 0,5 g/l mintakonzentrációjú törzsoldatot készítünk.

3.1.4. Kálium-piroszulfátos feltérás

A feltérás lényege az, hogy a kálium-piroszulfátból hevítés hatására agresszív sav-anhidrid, naszcens kéntrioxid keletkezik, amely az oldhatatlan fénoxidokat oldható szulfátokká alakítja át, viszont a szilikátokat nem tárja fel. Elsősorban oxidos és oxid-hidroxidos anyagú kőzetminták feltérására használjuk, a piroszulfátos feltérás maradékát valamelyik lúgos ömlesztéses eljárással tárjuk fel abban az esetben, ha a minta teljes elemzése szükséges.

A feltéráshoz a kereskedelembe kapható darabos kálium-piroszulfátot megporítjuk, platínatégelybe 0,1–1,0 g finomra porított mintát mérünk be, majd a mintához képest tíz–tizenötszörös mennyiségű piroszulfáttal jól összekeverjük, a tégelyt lefedjük és láng felett óvatosan hevítjük. A kálium-piroszulfát 300 °C körül megömlik, és mintegy 450 °C felett megkezdődik bomlása kálium-szulfátra és kéntrioxidra. Ez utóbbi a levegő páratartalmával reagálva fehér „kénsavfüst” alakjában jelenik meg, ezért a feltérást jó huzatú vegyifűlkében kell végezni. Az ömledék hevítését fokozzuk a kén-trioxid kiválás csökkenésével, a feltérás befejezésekor az olvadék vörösen izzik és a gázfejlődés megszűnik.

A kihűlt olvadékot sósavas vízzel oldjuk, szükség esetén szűrjük, és a meghatározás további menetétől függően törzsoldatot készítünk belőle.

3.2. Savas feltérások

Savas feltérással egyrészt szelektív oldást lehet végezni, például az üledékes közetekből a karbonátokat, szulfidérces közetekből a szulfidos ásványokat lehet kioldani, másrészt a szilikátos közetek teljes feltérására is mód nyílik. Savas feltérással a kőzetalkotó fémek kloridokká alakíthatók anélkül, hogy jelentős mennyiségű alkáli-kloridot tartalmazna a törzsoldat, mint a lúgos ömlesztéses feltérások esetén. Ílymódon egyes elemek dúsítására, ezáltal pedig kisebb koncentráció-tartományban való meghatározására van lehetőség.

3.2.1. Sósavas oldás

A természetes karbonát ásványok oldódó képessége sósavban különböző, ezért az eljárást a kvantitatív kioldás követelményeinek megfelelően dolgoztuk ki. Az eljárás kidolgozásánál arra is figyelmet fordítottunk, hogy a törzsoldatból a savval oldható kalcium, magnézium és vas (szükség esetén a stroncium, mangán és cink) közvetlenül meghatározható legyen atomabszorpciós spektrometriával.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy az oldás során a sósav nem csak a karbonátos Ca, Mg stb. tartalmat oldja ki, hanem az üledékes kőzetminta agyagos részének savval

permutálható ionjait, a szulfátos kötésben levő kalciumot (gipsz, anhidrit), a vas-hidroxidot (pl. limonit) és részben a finom eloszlású piritet is.

Az oldáshoz 0,10 g $\pm 0,2$ mg mintát tölcserén keresztül 100 ml-es mérőlombikba mosunk, majd 2,5 ml 1:1 hígítású sósavat adunk hozzá. A pezsgés megszűnése után felforraljuk az oldatot, és néhány órára vízfürdőre tesszük. A kapott – esetenként csapadékos – oldatot lehűtjük, 10 ml 20 g/l lantan és 10 g/l cézium koncentrációjú oldatot adunk hozzá, jelig töltés és összerázás után megkapjuk a Cl–1 törzsoldatot. Ha a sav szulfátot is kioldott, a meleg oldathoz 10 ml 3,05 g/l BaCl₂ · H₂O és 10 g/l KCl koncentrációjú oldatot adunk, felforraljuk, majd lehűlés után 10 ml 20 g/l La oldatot adunk hozzá, jelig töltve kapjuk a Cl–Ba–1 törzsoldatot. Másnapra az oldhatatlan anyagok kiülednek, és az oldat tisztájából meghatározhatjuk az alkáli földfémeket és a vasat atomabszorpciós módszerrel.

3.2.2. Sósav–salétromsavas feltárás

A sósav és salétromsav elegyével való feltárást elsősorban szulfidos minták elemzésénél alkalmazzuk, ugyanis a feltáró elegy oxidatív tulajdonsága (nitrozil-klorid képződése) miatt a szulfidok vízben oldható szulfátokká alakulnak, így mind a kalkofil elemeket mind a kéntartalmat ugyanabból a bemérésből határozhatjuk meg. A feltárás elvégezhető atmoszférikus nyomáson üvegpothárban vagy nagyobb nyomáson zárt teflon bombában.

Az első módszer szerint 0,1–1,0 g porított mintát 250 ml-es alacsony főzőpohárba teszünk, 5 ml tömény sósavat és részletekben 15 ml tömény (65 %-os) salétromsavat adunk hozzá óvatosan. Elemi kén kiválásához vezethet, ha a reakció túl heves, ezért ilyen esetekben hűteni kell a pohár alját. Vízfürdőn szárazra pároljuk, majd a nitrátok eltávolítására 5–5 ml tömény sósavval háromszor szárazra pároljuk a mintát, végül a maradékot 1–2 ml tömény sósavval és 100–150 ml vízzel oldjuk, 250 ml-es mérőlombikba szűrjük. Az oldhatatlan részt sósavas vízzel mossuk, szükség esetén szilikátelemlésre félretesszük, az oldatot jelig töltjük. Az így kapott S–1 törzsoldatból meghatározzuk az egyes kalkofil elemeket és a kéntartalmat (szulfát alakjában).

A fenti eljárás mintánként 35 ml tömény sav elpárologtatásával jár, amely még jó huzatú vegyifülke használata esetén is a laboratórium légtérének savas szennyezéséhez vezet sorozatos feltárások esetén. Ennek elkerülésére újabban nagynyomású zárt bombában, magasabb hőmérsékleten és higabb savval tárunk fel. A Parr 4745 típusú acél testű, teflon belésű savas feltáró bombába 0,5 g $\pm 0,2$ mg finomra porított mintát mérünk be, és hozzáadunk 12 ml savkeveréket, amely 1:1:3 arányban tömény sósav, tömény salétromsav és ionmentes víz elegye.

A mintát a teflon edényben szuszpendáljuk, a bombát jól lezárjuk, és 150 °C-os szárítószekrénybe helyezzük kb. másfél órára. Közben a bombát többször megrázzuk (esetleg rázógéppel rázatjuk a szárítószekrényben) a feltárodás elősegítésére. A bomba lehűtése után a mintát gondosan átmossuk egy 250 ml-es főzőpohárba, és vízfürdőn szárazra pároljuk, majd kevés sósavval néhányszor lefűstöljük. 30 ml tömény sósavval és 70 ml ionmentes vízzel 100 ml-es törzsoldatot készítünk a polarográfias meghatározások számára (B–5 törzsoldat). Atomabszorpciós meghatározások céljára a B–1 törzsoldatot úgy készítjük el, hogy az 1 g/l mintakonzentrációjú, 0,1 mol/l sósav-konzentrációjú és 10 g/l cézium-konzentrációjú legyen.

3.2.3. Sósav–fluorhidrogénsav–perklórsavas feltárás

Ha a minta kovasavtartalmának meghatározására nincs szükség, vagy a kovasavmentesítéssel dúsítást akarunk elérni, a mintát sósav és fluorhidrogénsav keverékével oldjuk fel. A szilikátok fő alkotói (Si, Al, Fe, Ti) savban jól oldódó komplexet képeznek a fluoriddal. Ha ezt az oldatot a nem illékony perklórsavval bepároljuk, a szilícium SiF₄

gáz alakjában eltávozik, a többi alkotó pedig perklorátos sókká alakul át a hidrogén-fluorid elillanása következtében.

A feltéráshoz 0,2 g $\pm 0,2$ mg jól elporított mintát mérünk be platina tálba. Hozzáadunk 20 ml tömény sósavat és 20 ml tömény fluorhidrogénsavat. Homokfürdőn bepároljuk, majd 2 ml 1:1 hígítású perklorssavval kétszer majdnem teljesen szárazra lefűstöljük. A szárazra párolást kerüljük, mert oldhatatlan Al_2O_3 válhat ki. Utána 2 ml 1:1 hígítású perklorssavval és kevés vízzel melegítve oldjuk, 200 ml-es mérőlombikba jelig töltve kapjuk az F-1 törzsoldatot. Atomabszorpciós meghatározások számára az F-1 törzsoldat 2 g/l lantánt és 1 g/l céziumot tartalmaz. Nemzetközi standard mintáknak atomabszorpciós kalibráló oldatok számára történő feltérása során 0,5 g mintából indulunk ki és 500 ml F-1 törzsoldatot készítünk.

A platina tálban végzett bepárlás és perklorssavas lefűstölés savas légszennyezéssel és esetleg robbanásveszéllyel jár. Ennek kiküszöbölésére a szilikátos minták az említett teflon bombákban is feltéríthatók hidrogén-fluoridos savkeverékkel, ráadásul a minta szilícium tartalma is az oldatban marad.

A feltéráshoz 0,25 g $\pm 0,2$ mg finomra porított mintát mérünk be a teflon edénybe, 5 ml ionmentes vízzel szuszpendáljuk, 1–1 ml tömény sósavat, salétomsavat és fluorhidrogénsavat adunk hozzá, a bombákat lezárjuk, és 150 °C-os szárítószekrényben tartjuk, kb. másfél órán át, időnként felrázzuk. A lehűtött bombákat kinyitjuk, és ha feltéríthatatlan részt találunk benne, visszahelyezzük a szárítószekrénybe és tovább folytatjuk a feltérást. Ha a feltérás teljes, 10 ml 4%-os bórsav oldatot adunk hozzá, és a bombákat 30 percre visszatesszük 150 °C-ra. A bór olyan erős komplexet képez a fluoriddal, hogy kiszorítja a minta alkotóit fluoridos komplexeikből, és így atomabszorpciós (spektrofotometriás, lángfotometriás) meghatározásuk zavarmentes.

A bombákból az oldatot 250 ml-es polipropilén mérőlombikokba mossuk át, amelyekbe előzőleg 60 ml 4%-os bórsavat és 10 ml 1 g/l cézium tartalmú oldatot mértünk be. Az így kapott BF-1 törzsoldat az eredeti minta minden komponensét (a szén-dioxidot kivéve) tartalmazza.

A szilikátok bombás feltérása a lítium-metaborátos ömlesztéses feltéráshoz képest kissé körülményes, egyes ellenálló ásványok esetén hosszadalmas, ezért használata csak a termikusan könnyen illó komponensek (pl. Hg, As, Sn stb.) meghatározásánál nélkülözhetetlen.

3.3. Speciális feltérások

A közetanalitikai gyakorlatban olyan minták vizsgálatára is szükség van, amelyek a fentiekben leírt eljárásokkal nem tárhatók fel tökéletesen, ilyenek például az egyes szulfidércsek, különböző spinellek (krómit, magnetit stb.), titán- és wolframércsek, ónkő, cirkon stb. Ezekben az esetekben vagy ugyanazt a mintát egymás után többször feltérjük (feltérési maradék feltérása), vagy igen agresszív – általában erősen oxidatív és extrém bázikus – feltérőszert használunk. Ezek a vegyszerek még a platinát is megtámadják, ezért az olcsóbb vas- vagy nikkel-tégelyt kell használni (a tégely anyaga természetesen szennyezi a mintát).

3.3.1. Feltérás szóda és nátrium-peroxid keverékével

A feltéráshoz nátrium-peroxid és nátrium-karbonát 4:1 arányú keverékéből 5–10 g-t használunk, a feltérárandó mintamennyiség – a várható érctartalomtól és fajtatól függően – 0,1–1,0 g. A mintát nikkel-tégelyben a feltérőkeverék nagyobbik részével homogenizáljuk, a maradék keverékkel lefedjük. Igen óvatosan melegítjük, mert a feltérást erős gázfejlődés kíséri, majd egyre erősebb lángot használva

vörösszágis hevítjük a feltárás befejezéséig. A tégelyt lehűtjük, tartalmát forró vízzel kilúgozzuk, a tégelyt és a fedelét kiemeljük és az oldatban lemoszuk. Az oldatot lehűtve vagy lúgos törzsoldatot készítünk belőle szűrővel, vagy pedig óvatosan átsavanyítva az Na-2 törzsoldathoz hasonló törzsoldatot csinálunk a további meghatározásokhoz.

A FRESENIUS-féle feltárás szerint a feltáró keveréket vízmentes szódából és nátrium-nitrátból állítjuk össze 3:2 arányban.

3.3.2. Szulfidércék nátrium-peroxidos feltárása

0,25 g szulfidérc tartalmú mintát 3 g nátrium-peroxiddal keverünk el nikkeltégelyben és az előző feltérési módszerhez hasonlóan igen óvatosan tárjuk fel. A kihűlt ömledéket 500 ml-es pohárban 150–200 ml vízzel kilúgozzuk, a tégely és fedelének eltávolítása után 15 ml tömény sósavval átsavanyítjuk, az oldatot addig forraljuk, amíg kitisztul. Hűtés után 250 ml-es mérőlombikban jelíg töltjük.

Ebből a törzsoldatból elsősorban a kéntartalom meghatározása történik, de más komponens meghatározására is alkalmas.

3.3.3. Feltérás fluorid meghatározásához

Ezt a feltérást a szilikátos minták fluoridtartalmának potenciometriás meghatározása céljából végezzük el.

A finomra porított kőzetmintából 0,1 g $\pm 0,5$ mg mennyiséget platinatégelybe mérünk, 1,0 g vízmentes szódával gonosan összekeverjük, kb. fél óra alatt 900 °C-os kemencében feltérjük. A kihűlt tégelybe 15–20 ml ionmentes vizet teszünk, vízfürdőn egy órán át oldjuk az ömledéket. A csapadékos oldatot 100 ml-es főzőpohárba szűrjük, amelybe előzőleg 5 ml 2 mol/l KNO_3 oldatot, 8,85 g trinátrium-citrátot ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$) és 5,25 g citromsavat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) mértünk be. A csapadékot meleg 1 g/l Na_2CO_3 tartalmú oldattal mossuk, a szűrletet a puffer oldódásáig és a széndioxid eltávozásáig kevertetjük, 100 ml-es mérőlombikban jelíg töltjük, műanyag flakonban tároljuk. A Cl-1 törzsoldat 1 g/l mintakoncentrációjú.

4. SPEKTROMETRIÁS MÓDSZEREK

Laboratóriumainkban a kőzetminták fő- és minor komponenseinek meghatározására a következő színképelemzési módszereket használjuk:

- atomabszorpciós spektrometria
- lángemissziós spektrometria (lángfotometria)
- abszorpciós spektrometria (spektrofotometria).

4.1. Atomabszorpciós és lángemissziós spektrometria

Az atomabszorpciós spektrométereknek a kereskedelemben való elterjedésével párhuzamosan (kb. 1963-tól) kezdték kidolgozni a módszereket a kőzet- és vízminták elemzésére, a hatvanas évek végére már lényegében megoldottá vált a kőzetek és természetes vizek fémes és félfémes alkotóinak és egyes mikroelemeinek meghatározása atomabszorpciós mérés technikával. A műszerek technikai fejlődése lehetővé tette, hogy az atomabszorpciós módszerek pontossága elérje a hagyományos analitikai módszerekét, elemzési sebesség és érzékenység szempontjából viszont messze felülmúlja a térfogatos és gravimetriás meghatározásokat. Ezért – és közepesnek mondható beruházási igénye miatt – a hetvenes években az atomabszorpciós spektrometria általánosan elterjedt az analitikai laboratóriumokban. Intézetünkben az első atomabszorpciós spektrométert 1978 elején helyezték üzembe.

4.1.1. A lángtechnikájú atomabszorpciós spektrometria használatának lehetőségei és korlátai

Az atomabszorpciós spektrometria (továbbiakban AA) részére mintegy 70 természetes fémes és félfémes elemhez gyártanak vájtkatód lámpát. Az egyes elemek meghatározásának érzékenysége és kimutatási határa – elektronszerkezetüktől függően – lényegesen, olykor több nagyságrenddel eltér. Az elemek spektrometriás meghatározásának érzékenysége nincs összefüggésben az elemeknek a földkéregben előforduló gyakoriságával, ezért az egyes kőzetalkotó fő- és minor komponensek meghatározása a kőzet- és vízminták koncentrációtartományában az optimális analitikai és műszerparaméterek kikísérletezését és beállítását igényli.

Az AA spektrometriás analízis híg vizes, savas oldatból történik (szárazanyag-tartalom $<1\%$, $\text{pH} \sim 1$), és az egyes elemek meghatározása során figyelembe kell venni az alapanyag fajtáját. Ezért a különböző kőzet- és feltérési típusoknak megfelelően ismert összetételű kalibráló oldatsorozatokot készítünk, ezekhez hasonlítjuk a meghatározandó minta koncentrációját, illetve nemzetközi standard kőzetmintákat használunk ellenőrző és kalibráló céllal.

4.1.2. Kalibráló oldatsorozatok

Az alábbiakban megadott % értékek a minta fém-oxid tartalmára vonatkoznak 1 g/l mintakonzentráció esetén, azaz a kalibráló oldatok koncentrációját mg fém-oxid/100 ml dimenzióban adják meg.

4.1.2.1. Kalibráló oldatsorozat savval oldható Ca, Mg, Fe (Sr és szulfát) meghatározásához

Amennyiben a karbonátos minták savval oldható CaO , MgO és FeO (szükség esetén SrO és SO_3) tartalmát határozzuk meg a **Cl-1** törzsoldatból (3.2.1.), olyan tizenkét tagú oldatsorozatot használunk, amelyben a CaO tartalom 0,5–56,0%, a MgO 0,1–40,0%, a SrO 0,01–2,0%, FeO 0,09–27,0% tartományban változik. A sorozat egyes tagjainál úgy választottuk ki az egyes komponensek mennyiségét, hogy a szárazanyag-tartalom a sorozaton belül közel állandó legyen (pl. a CaO tartalom növekszik, az MgO tartalom pedig csökken a sorszámozás szerint). A kalibráló oldatok és a vakolat 2 g/l lantán, 1 g/l cézium és 0,1 mol/l sósav koncentrációjúak.

A savval oldható szulfáttartalmat 0,1–9,0% SO_3 tartományban indirekt módon határozzuk meg a **Cl-Ba-1** törzsoldatból. Ebbe az oldatba 10,0% SO_3 -nak megfelelő mennyiségű bárium-kloridot adagoltunk, amelynek egy része bárium-szulfát alakjában lecsapódik, az oldatban maradt báriumot atomabszorpciósan határozzuk meg, az eredményt kalibráló görbétől olvassuk le SO_3 %-ban kifejezve.

4.1.2.2. Kalibráló oldatsorozat Li-1 törzsoldatból végzendő elemzésekhez

Szilikátos minták lítium-metaborátos feltérásával készült **Li-1** törzsoldathoz a következő összetételű kalibráló oldatsorozatot készítettük:

Na_2O 0,1–9,0%, K_2O 0,1–12,0%, CaO 0,5–56,0%, MgO 0,1–40,0%, Al_2O_3 0,1–30,0%, Fe_2O_3 0,1–30,0%, SrO 0,01–2,0%, BaO 0,1–6,0%, MnO 0,01–10%.

Mind a tizenkét kalibráló oldat tartalmaz 2,32 g/l vízmentes lítium-metaborátot, 2 g/l lantánt és 1 g/l céziumot 0,1 mol/l sósavas közegben.

4.1.2.3. Kalibráló oldatsorozat F-1 törzsoldatból végzendő elemzésekhez

Ugyanilyen összetételű kalibráló sorozatot használunk a fluorhidrogénsav–perklórsavas feltérással nyert **F-1** törzsoldat elemzésekor is. Ez esetben a megfelelő mennyiségű perklórsavat (20 ml 1:1 hígítású HClO_4 literenként) tartalmazták a sorozat tagjai a 2 g/l lantán és 1 g/l cézium mellett, szárazanyag-tartalmuk is közel egyforma.

4.1.2.4. Kalibráló oldatsorozat kovasavtartalom meghatározásához

A kovasavtartalom kalibrálásához és a kalibrálógörbe korrekciójához külön sorozatot használunk 30%, 40%, 60% és 80% SiO_2 tartalommal. Az oldatokat kiizzított a.l.t. SiO_2 lítium-metaborátos

feltárásával nyerjük az Li–1 törzsoldat készítéséhez hasonlóan. A kovasavtartalom meghatározásánál emellett a nemzetközi standard kőzetminták Li–1 törzsoldatát használjuk összehasonlítóként.

4.1.2.5. Kalibráló oldatsorozat ritka alkáli-fémek meghatározásához

Ritka alkáli-fémek meghatározásához készült kalibráló sorozat összetétele $5-5 \cdot 10^2$ g/t Cs, $5-2 \cdot 10^4$ g/t Li, $5-2 \cdot 10^4$ g/t Rb és 0,05–12% K_2O tartalomnak felel meg. A dúsítás érdekében 1 g mintát tárunk fel fluorhidrogénsav–perklórsavas módszerrel, a minta oldatához 4 ml 1:1 hígítású perklórsavat és 5 ml 40 g/l Na tartalmú oldatot adunk, 100 ml-re töltjük fel.

4.1.2.6. Kalibráló oldatsorozat szulfidos mintákból származó Cu, Zn és Pb meghatározásához

Szulfidos minták sósav-salétromsav eleggyel kioldható réz, cink és ólom tartalmát a B–1 vagy S–1 törzsoldatokból határozzuk meg a következő nyolctagú összehasonlító oldatsorozat segítségével: Cu 0,01–10,0%, Zn 0,01–10,0% és Pb 0,01–10,0% 0,1 mol/l sósavas közegben 1 g/l Cs ionizációs puffer tartalommal.

4.1.2.7. Összehasonlítás standard kőzetmintákból nyert oldatokkal

A méréseket valamennyi esetben úgy végezzük el, hogy a megfelelően beállított paraméterek mellett a kalibráló oldatok mérése során kapott értékeket összehasonlíttjuk a nemzetközi standard kőzetmintákból készített oldatok értékeivel. Ahol szükséges, ott a kalibráló oldatokat „illesztjük” a standard oldatokhoz, és az így pontosított beállítás mellett mérjük az ismeretlen minták oldatait.

A pontos kalibrációhoz a következő standard kőzetminták 1 g/l mintakonzentrációjú oldatait használjuk: bazalt BM, gránit GM, szerpentin SW, agyagpala TB, földpáthomok FK, mészkő KH, greisen GNA, kaolinit KK, rézpala CUP 1, bauxit BAM, vasérc D–3, mangánérc 44–G, krómérc 16–V, diabáz W–1, dolomit DM, anhidrit AN, márga Vác, szulfidérc Gyöngyösoroszi.

4.1.3. Atomabszorpciós mérés technika

Az atomabszorpciós spektrometriás mérések előtt beállítjuk a műszeren a szükséges paramétereket. A Pye Unicam SP 192 spektrométer optimális beállítását az 1–3. táblázatok adatai alapján végezzük el.

Dinitrogén-oxid–acetilén láng használata esetén bekapcsoljuk az N_2O reduktorának fűtését, és megindítjuk az égőfej vízűtését, ellenőrizzük a gázpalackok reduktorán a szükséges gáznyomást. A szilícium és az alumínium meghatározásának pontossága függ az acetilén gáz minőségétől, ami sajnos változékony és utólag nem befolyásolható. Gyengébb minőségű acetilén esetén ezért célszerű a levegő – acetilén lángban meghatározható elemeket mérni, ezt a lángtípust ugyanis nem befolyásolja az acetilén szennyezettsége.

A készülék és a vájtkatód lámpák néhány perces előmelegedése után elvégezzük a kalibráló oldatokkal és a standard minták oldatával a készülék aktuális hitelesítését és a görbekorrekciót abszorpciós üzemmódban. A kijelzést célszerűen fém vagy fénoxid százalékra állítjuk be. Emissziós üzemmódban felvesszük az aktuális kalibráló görbét, és erről grafikusán értékeljük ki az eredményt.

Az ismeretlen oldatok analízise során 3–5 párhuzamos mérés átlaga alapján adjuk

**Az SP 192 atomabszorpciós spektrométerrel meghatározható elemek
és a mérések jellemző adatai**

Elem	Milyen mintánál használjuk	Mérési tartomány	Lehetséges zavaró hatások	Konfidencia határ*	Hullám- hossz nm	Sáv- széles- ség nm
Ca	karbonátos mintákból savval oldható CaO	0–60% CaO	Al, Si, F, sok S, savasság	0,3% CaO	422,7	0,8
Ca	szilikátos minták	0–10% CaO		0,05% CaO	422,7	0,8
Ca	szilikátos minták	10–60% CaO		0,2% CaO	239,9	0,8
Mg	bármely minta	0,0–0,5% MgO	Al, Si, sok S, P	0,005% MgO	285,2	0,8
Mg	szilikátos és karbo- nátos minták	0,5–20,0% MgO	Al, Si, sok S, P	0,1% MgO	202,5	0,8
Fe	szilikátos és karbo- nátos minták	0,0–5,0% Fe ₂ O ₃		0,05% Fe ₂ O ₃	248,3	0,4
Fe	szilikátos minták, ércek	5,0–30,0% Fe ₂ O ₃		0,5% Fe ₂ O ₃	248,3	0,4
Si	szilikátos minták	0–100% SiO ₂		0,3% SiO ₂	251,6	0,4
Al	szilikátos minták, bauxitok	0–50% Al ₂ O ₃	F	0,2% Al ₂ O ₃	309,3	0,4
Mn	bármely minta	0,0–5,0% MnO		0,01% MnO	279,5	0,4
Ba	bármely minta	0,0–5,0% BaO	S és F	0,20% BaO	553,5	0,4
Ba	kationcsere vizsgálatokhoz	0–60% BaO átszámított érték	S és F	2,0% BaO	553,5	0,4
Ba	savval oldható SO ₃	0,0–9,0% SO ₃	sok Sr, Pb	0,1% SO ₃	553,5	0,4
Sr	bármely minta	0,0–5,0% SrO	sok Al, S	0,05% SrO	460,7	0,4
Cu	érces minták	0,0–3,0% Cu		0,03% Cu	324,8	0,4
Zn	érces minták	0,0–3,0% Zn		0,01% Zn	213,9	0,4
Pb	érces minták	0,0–10,0% Pb	sok Fe	0,10% Pb	217,0	0,4

* az adott beállítás mellett megbízhatóan meghatározható koncentráció alsó határa

2. táblázat

A Pye Unicam, SP 192 spektrométer optimális beállítása

Elem	Aper-tura	D ₂ lámpa blende	HC lámpa áram mA	Égőfej fajtája és pozíciója	Égőfej magassága mm	C ₂ H ₂ sebesség l/perc	Levegő sebesség l/perc	N ₂ O sebesség l/perc
Ca	2		8	5 cm-es, 90°	8	0,8	4,5	
Ca	2		8	5 cm-es, 90°	8	4,2		4,9
Ca	2		8	5 cm-es, 0°	7	4,2		4,9
Mg	2		4	5 cm-es, 0°	8	0,8	4,5	
Mg	2		4	5 cm-es, 0°	8	0,8	4,5	
Fe	2		12	10 cm-es, 0°	8	0,8	4,5	
Fe	2		12	Mäker -égőfej	16	0,8	4,5	
Si	1		12,5	5 cm-es, 0°	10	4,9		4,9
Al	1	5	8	5 cm-es, 0°	10	4,7		4,9
Mn	1	1	10	10 cm-es, 0°	8	0,8	4,5	
Ba	2		12	5 cm-es, 0°	8	4,7		4,9
Ba	2		12	10 cm-es, 0°	8	1,0	4,5	
Ba	2		12	5 cm-es, 0°	8	4,7		4,9
Sr	2		emisszió	5 cm-es, 0°	7	4,0		4,9
Cu	2		4	5 cm-es, 0°	10	0,9	4,5	
Zn	1		8	5 cm-es, 0°	9	0,9	4,5	
Pb	1		5	5 cm-es, 0°	9	0,9	4,5	

3. táblázat

Az SP 192 atomabszorpciós spektrométerrel meghatározható alkáli fémek, a mérések jellemző adatai és a spektrométer beállítása

Elem	Hullám-hossz nm	Sáv-szélesség nm	Apertúra	Égőfej fajtája és magassága mm	Mérési tartomány	Puffer	Kdnfidencia határ	C ₂ H ₂ sebesség l/perc	Levegő sebesség l/perc
Na K	589,0	0,4	2	Mäker-égő, 28	0,0–9,0% Na ₂ O	2 g/l La 1 g/l Cs	0,01% Na ₂ O	0,8	4,5
K	766,5	0,4	2	Mäker-égő, 28	0,0–12,0% K ₂ O	2 g/l La 1 g/l Cs	0,01% K ₂ O	0,8	4,5
Li	670,8	0,4	2	Mäker-égő, 28	5–20000 g/t Li	2 g/l Na	5 g/t Li	0,8	4,5
Rb	780,0	0,4	2	Mäker-égő, 28	5–20000 g/t Rb	2 g/l Na	5 g/t Rb	0,8	4,5
Cs	852,1	0,4	3	10 cm-es égő, 0°, 8	10– 500 g/t Cs	2 g/l Na	10 g/t Cs	0,8	4,5

meg az eredményt, folyamatos mérés esetén a készülék kalibrálását gyakran (3–10 min-tánként) ellenőrizzük, illetve korrigáljuk.

Kellő gondossággal végzett atomabszorpciós mérések esetén a közetek főkomponenseinek elemzése $\pm 0,25$ – $\pm 0,75\%$ szórással (relatív standard deviáció) végezhető el, a gyors rutinelemzés esetén a szórássá eléri az 1%-ot. Minor komponens tartományban (kb. 0,01–1,0%) – elemektől függően – 2–3% szórással is megengedhető, mikroelemzés esetén (pl. a ritka alkáli-fémeknél) ezt meg is haladhatja.

Az atomabszorpciós spektrometriás meghatározások kémiai szelektivitását a spektrális felbontás biztosítja; a vájtkatódlámpák viszonylag vonalszegény spektruma miatt színképvonal-koincidencia gyakorlatilag nem lép fel. Mivel a kérdéses elem szabad atomjainak számát a lángban az ionizáció csökkenti, ezt könnyen ionizálódó puffergyag (általában cézium, esetenként nátrium vagy kálium) segítségével szorítjuk vissza. A kalcium és a magnézium a lángban termotabil komplexet képez néhány elemmel (Si, Al, Ti, Fe stb.), és ez csökkenti az atomizációt. A lantán ugyanilyen komplexképzésre képes, mentesítő pufferként alkalmazva felszabadítja az alkáli földfémeket a lángban kialakuló komplexeikből, és így a zavarást lecsökkenti, illetve kiküszöböli.

Az AA spektrometriás mérést elvben meggyorsítja és megkönnyíti, ha a spektrométer automata mintaadalóval és számító–kiíró egységgel (integrátor, digitális abszorbanancia kijelző és kinyomtató, görbe korrigáló, százalékra átszámító és automata nullázó egység) van ellátva, ezeknek a tartozékoknak az alapkészülékhez való illesztése azonban problematikus és költséges.

Az AA spektrométerek műszaki fejlesztésének másik lehetséges iránya az elektromos atomizálással (grafit kályhában) történő analízis. Ez a mérés technika elsősorban a kismennyiségű minták és a mikroelemek meghatározását lehetővé téve áll a geológiai–geokémiai kutatás szolgálatában.

4.2. Lángfotometria, lítium belső standarddal

A lítium belső standard használatát a $\text{Na}_2\text{O}\%$ és a $\text{K}_2\text{O}\%$ egyszerre történő közvetlen meghatározására az OMSZÖV OE–85 digitális lángfotométerének üzembe helyezése tette lehetővé 1979 elejétől kezdve. A viszonylag alacsony hőmérsékletű levegő–propán lángban az alkáli fémek ionizációja még nem túl intenzív, az állandó koncentrációjú lítiumhoz való viszonyítás miatt a láng ingadozásából származó hiba lényegében kiküszöbölődik. A kétcsatornás spektrométer egyszerre méri integráló üzemmódban a két alkáli fém, így meghatározásuk pontosabb, mint a hagyományos egycsatornás, folyamatos üzemmódú készülékeken.

4.2.1. Kalibráló oldatsorozat

Tekintettel arra, hogy a készülék mérési karakterisztikája nem követi a nátrium és kálium lángfotometriás kiértékelési görbét, a készülék kalibrálását az aktuális koncentráció-tartományban végezzük el. A kalibráló oldatsorozat összetétele 0,1–9,0%

Na_2O és 0,1–9,0% K_2O koncentráció tartománynak felel meg, és 0,1 mol/l sósavas közegben 2,32 g/l vízmentes lítium-metaborátot tartalmaz. A 4.1.2.7. pontban felsorolt nemzetközi standard kőzetminták kétszeresre hígított Li–2 törzsoldatát is használjuk a kalibrációhoz (különösen a gránit GH, bazalt BM, földpáthomok FK és agyagpala TB).

A minta Na_2O és K_2O koncentrációjától mindössze $\pm 0,5\%$ -kal eltérő összehasonlító oldattal végezzük a kalibrálást 2% Na_2O tartalom felett, 6% K_2O tartalom felett és 0,5–1,5% K_2O tartalom között. Ettől eltérő koncentrációk esetén megfelelő, ha csak 2,0% Na_2O és 2,0% K_2O oldatra kalibrálunk.

4.2.2. Lángfotometriás mérés technika

A nátrium- és káliumtartalom meghatározását a minta Li–2 törzsoldatának (2.1.1.) kétszeresére hígított oldatából végezzük, amely 1 g/l mintakonzentrációjú. Amennyiben másféle feltárás törzsoldatából (pl. CI–1, F–1, BF–1, B–1 törzsoldatok) kell a meghatározást elvégezni, az oldatokhoz annyi lítium-kloridot adagolunk a jelig töltés előtt, hogy 2,0 g/l LiCl koncentrációjuk legyen. Céziomot a törzsoldat nem tartalmazhat, mert ez zavarja a kálium meghatározását az OE–85 készüléken.

A méréshez célszerű 4–5 másodperces integrálási időt beállítani a lítium-szinttel. 3–5 mérés átlagát fogadjuk el eredménynek. Sorozatos mérés esetén a lítium-szintet, a nulla-szintet (vakoldattal) és a kalibrációs értéket 3–10 mintánként ellenőrizzük, illetve korrigáljuk. Átlagos nátrium- és kálium-tartalmú minták esetében a mérés szórása nem haladja meg a ± 2 rel. %-ot.

4.3. Spektrofotometria

Az abszorpciós spektrofotometria az oldatok hullámhossztól függő fényelnyelésének, abszorbanciájának mérésén alapul. A meghatározandó ionra specifikus reagens hatására intenzív fényelnyelésű stabil vegyület keletkezik, amelynek koncentrációja és abszorbanciája közötti összefüggés követi a LAMBERT–BEER törvényt, azaz a mérési tartományon belül ez az összefüggés lineáris. Az ideális eset reális közelítése érdekében nagy gondot kell fordítani a színes fém-komplexek keletkezésének körülményeire, amelyek közül a legfontosabbak: a komplexképződés ideje és hőmérséklete, az oldat vastagsága és a zavaró ionoktól való mentessége, illetve mentesítése. A használt vegyszerekből minden meghatározás során vakoldatot készítünk, ennek abszorbanciájára nullázzuk a spektrofotométert.

A spektrofotometriás módszerek szelektivitása és érzékenysége a használt színképző reagenstől függ elsősorban, a meghatározás optimális koncentráció-tartományában a módszer szórása 1–2 rel. %, amely megfelel a kőzetanalitikai igényeknek.

4.3.1. Az összes vas(III)-oxid tartalom meghatározása

A feltérési folyamatok során a minta vas(II) tartalma általában feloxidálódik, az összes vastartalom elsősorban vas(III) alakjában van jelen. Ezt redukálva a vas stabil

vörös kelát-komplexet képez a 2,2-dipiridillel gyengén savas közegben. A fényabszorpció maximuma 522 nm-nél van, az abszorbancia 0,02–8,0 µg/ml Fe_2O_3 -tartományban lineáris a koncentráció függvényében.

A Li–2, Na–2, Cl–1, F–1 vagy BF–1 törzsoldatból 2–10 ml-t 50 ml-es mérőlombikba pipettázunk (ha a vastartalom nagy, ötszörös vagy tízszeresre hígított törzsoldatból mérünk be). Hozzáadunk 5 ml reagens oldatot, jelig töltjük és összerázzuk, pH papírral ellenőrizzük az oldat savasságát, amely pH = 4–5 között kell legyen. A reagens oldatot frissen készítjük: 20 ml 2 g/l 2,2-dipiridil-hidroklorid oldatot, 50 ml 68 g/l nátrium-acetát-trihidrát oldatot és 4 ml 200 g/l hidroxil-amin-hidroklorid oldatot 100 ml-es mérőlombikban jelig töltünk. Vas törzsoldatként 50 mg/l Fe_2O_3 koncentrációjú oldatot használunk, amelyet tiszta fémvas sósavas oldásával nyerünk a kalibráció elvégzésére.

4.3.2. Mangán-oxid tartalom meghatározása

A meghatározás alapja, hogy az oldatban levő mangán(II)-t a kálium-peroxid-diszulfát lila színű permanganáttá oxidálja ezüst-peroxid katalizátor jelenlétében, erősen savas közegben.

A kloridmentes F–1 törzsoldatból 10–30 ml-t 50 ml-es mérőlombikba pipettázunk, 5 ml 1:1 hígítású kénsavat, 0,2–0,4 ml 25 g/l ezüst-nitrát oldatot, majd kb. 0,5 g kálium-perszulfátot adunk hozzá. Ezután a permanganát lila színének megjelenéséig melegítjük, de nem forraljuk. Az oldatot lehűtve jelig töltjük, és a permanganát-ion 525 nm-es abszorpciós csúcsán mérjük az oldat abszorbanciáját. Ügyeljünk arra, hogy a küvetében oxigén buborék ne maradjon, mert ez zavarja a fotometráltást.

A kalibrációt 1,0–25,0 mg/l MnO tartományban érdemes elvégezni 50 mg/l MnO koncentrációjú kalibráló oldat segítségével, amely mangán(II)-szulfát enyhén kénsavas oldata.

A meghatározást jelentősebb mennyiségű króm zavarja.

4.3.3. Titán-dioxid tartalom meghatározása

A mintaoldat titán(IV) tartalma aszkorbinsavval stabil sárga komplexet képez pH = 3,5–6 közötti tartományban, a fényabszorpciós maximum 370 nm-nél van. Az aszkorbinsav redukzív tulajdonsága miatt kiszűri a sárga FeCl_3 zavaró hatását, a reakciót csak nagyobb mennyiségű fluorid és foszfát jelenléte zavarja.

A K–2, Na–2 vagy F–1 törzsoldatból 5–40 ml aliquot részt 50 ml-es mérőlombikba mérünk, hozzáadunk 10 ml pH = 4,7-re pufferolt reagens oldatot, és ellenőrizzük az oldat pH-ját. A reagens oldat 10 g nátrium-meta-biszulfítot, 26 g aszkorbinsavat, 118 ml tömény ecetsavat és 272 g nátrium-acetát-trihidrátot tartalmaz literenként.

A kalibrációt 0,5–8,0 mg/l TiO_2 koncentráció-tartományban érdemes felvenni, kalibráló oldatként 100 mg/l TiO_2 tartalmú oldatot használunk, amelyet kiizzított titán-dioxid fluorhidrogénsav-perklórsavas feltárással készítünk.

4.3.4. Foszfáttartalom meghatározása

A foszfát-ion – a szilikát-, arzenát- és germanát-ionhoz hasonlóan – molibdát-ionnal heteropolisavat képez, amelynek legvalószínűbb képlete $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$. A Mo(VI) komplex sárga, a foszfát meghatározására azonban a Mo(IV)-gyé redukált kék színű komplexet használjuk.

A közeg annyira savas (0,5 mol/l kénsav), hogy a szilícium zavaró hatása nem érvényesül.

A Li–2, Na–2, Cl–1 vagy F–1 törzsoldatból 5–25 ml aliquot részt 50 ml-es mérőlombikba pipetázunk, hozzáadunk 20 ml frissen készített reagenst, és 5–6 óra múlva (vagy másnap) fotometráljuk 830 nm-nél, vakoldattal szemben. A reagens 800 ml 1,5 mol/l kénsavat, 160 ml 20 g/l ammónium-molibdát oldatot és 4 g aszkorbinsavat tartalmaz literenként.

Az 1,5 mol/l kénsav készítésekor 15 g (82 ml) tömény kénsavat hígítunk egy literre.

A kalibrációs görbét 0,05–2,0 mg/l P_2O_5 koncentráció-tartományban vesszük fel, a kalibráló oldat 50 mg/l koncentrációjú (95,9 mg/l kiszáritott KH_2PO_4 oldata).

4.3.5. Maradék-kovasav meghatározása

A Li–2 törzsoldat 100 ml-éből a kovasav fő tömegét dehidratálás után gravimetriásan meghatározzuk, a szűrletből 0,8 g/l mintakonzentrációjú törzsoldatot készítünk. Az oldatban maradó kovasav meghatározására 5–10 ml aliquot részt 100 ml-es polietilén edénybe pipetázunk, néhány csepp fenoltalein indikátor mellett 100 g/l NaOH oldattal átligosítjuk, a piros szín megjelenése után még egy ml lúgot adunk hozzá feleslegben, és egy órán át vízfürdön tartjuk.

A savas közegben többé-kevésbé polikondenzált kovasavat így ortoszilikáttá hidrolizáljuk (regenerálás), mert csak az ortokovasav alakul át mennyiségileg a molibdát-ionnal $H_4Si(Mo_3O_{10})_4$ heteropolisavvá. Ennek redukált, kék színű változatát határozzuk meg fotometriásan.

A regenerált lúgos oldatot 1:1 hígítású sósavval semlegesítjük a fenoltalein színének eltűnéséig, majd még 1 ml savat és 1 ml 100 g/l ammónium-molibdát oldatot adunk hozzá. A foszfát (esetleg arsenát, germanát) zavaró hatását 5 ml 100 g/l oxálsav adagolásával küszöböljük ki. A sárga heteropolisav kialakulása után 10 perccel 2 ml redukáló oldatot adunk hozzá, amely 1 g 1-amino-2-naftol-4-szulfonsavat, 7 g vízmentes nátrium-szulfidot és 90 g nátrium-meta-biszulfidot tartalmaz literenként. A kék komplex abszorbanációját kb. fél óra múlva – de 12 órán belül – mérjük 820 nm-en.

A kalibrációs görbét 1,6 mg/l SiO_2 koncentráció-értékig érdemes felvenni, ez a fenti körülmények között 4,0% SiO_2 -nek felel meg.

Amennyiben a Na–2 törzsoldatból indulunk ki, a kovasav fő tömegének gravimetriás meghatározása után kapott 2 g/l mintakonzentrációjú oldatból 10 ml aliquot részt veszünk ki, és a továbbiakban a fenti módszerrel határozzuk meg a maradék kovasavat.

4.3.6. Szilícium-dioxid tartalom meghatározása főkomponens tartományban

A főkomponens tartományban levő szilícium-dioxid tartalmat sárga színű béta-sziliko-molibdénsav alakjában célszerű meghatározni spektrofotometriásan. A módszer érzékeny a pH és a sókoncentráció beállítására, valamint a heteropolisav kifejlődése és a mérés között eltelt időre.

30% SiO_2 tartalom felett a Li–2 törzsoldat ötszörös hígításából, egyébként a Li–2 törzsoldatból 2, 3, 4 és 5 ml-t pipetázunk 100 ml-es műanyag lombikba, 2 ml 100 g/l töménységű nátrium-hidroxid oldatot adunk hozzá, és egy éjszakán át állni hagyjuk (regenerálás). Az oldat átsavanyítását 2 ml 1:1 hígítású sósavval végezzük, majd 1 ml 100 g/l ammónium-molibdát reagenst adunk hozzá, jellegileg töltjük és összekeverjük. Pontosan egy óra múlva mérjük az oldat abszorbanációját 390 nm-nél. A meghatározást 0,25–12,5 mg/l SiO_2 koncentráció-tartományban célszerű végezni.

A kalibrációhoz kiizáltott a. lt. SiO_2 -ből platinatégelybe 50, 100, 150 és 200 mg-ot mérünk be,

és lítium-metaboráttal feltárjuk. A sósavas kioldás után 250, illetve 500 ml-es törzsoldatot készítünk. A kalibrálás számára ezeknek a törzsoldatoknak aliquot részét lúgos hidrolízis (regenerálás) után visszük a molibdátos reakcióba, ügyelve arra, hogy az oldat 5 ml tömény sósavat tartalmazzon lite-renként a pH beállítására.

Mivel a meghatározásokat széles koncentráció-tartományban kell elvégezni, a kova-sav fotometriás kiértékelő görbéje nem pontosan követi a LAMBERT–BEER törvényt; az eltérést empirikusan megállapított faktorsorozattal lehet korrigálni. Így a mért abszor-banciákat a megfelelő faktorial besorozva az eredményt $\text{SiO}_2\%$ -ban kapjuk meg.

Hibaforrást rejt magában a nagy (kb. 15% feletti) Fe_2O_3 tartalom, de ezt a vak-oldattal szemben való méréssel kompenzálhatjuk.

A szilícium fluorid-komplex képzésére való hajlama miatt a fluorid jelentősebb mennyiségben zavar, ilyenkor nagymennyiségű alumíniummal ($12 \text{ g/l AlCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a Li–2 törzsoldatban) felszabadítjuk a szilíciumot a SiF_6^{2-} formából.

0,5% P_2O_5 tartalom felett a foszfor additív zavarásával is számolni kell. Ezért a foszfáttartalmat a 4.3.4. pontban leírtakhoz hasonlóan a sárga színű molibdát-komplexe alakjában megmérjük 390 nm-en, a kapott abszorbanciát levonjuk a sziliko-molibdénsav oldat abszorbanciájából.

Ezzel a módszerrel $\pm 0,8$ abszolút százalék a maximálisan megengedett hiba a fő-komponens-koncentrációjú szilícium-dioxid meghatározásnál.

5. ELEKTROANALITIKAI MÓDSZEREK

Az alábbiakban a kőzetminták elemzésénél gyakrabban használt polarográfiás, potenciometrikus-titrimetriás, direkt-potenciometriás és konduktometriás módszereket ismertetjük. Nem térünk ki a ritkán használt egyedi meghatározásokra (oldatok redox-potenciáljának mérése, összes iontartalmának meghatározása konduktometriásan, jodid-, szulfid- és ezüst-koncentráció mérése oldatokban potenciometriásan stb.).

5.1. Polarográfia

A kalkofil elemek polarográfiás meghatározásának bevezetésére Intézetünkben bíztató kísérletek történtek már a polarográfok megjelenésével egyidőben (KÁRPÁTI J. 1940-ben publikációt tett közzé az Intézet kiadványában*), később azonban visszatértek a térfogatos és súlyszerinti meghatározásokhoz. Ez utóbbi módszerek nem bizonyultak hatékonynak az érc kutatás és az ércprognosztika által igényelt koncentráció-tartományokban, ezért a polarográfiás meghatározások adaptációja érdekében beszereztünk egy Radelkis OH-104 négyzöghullám polarográfot. A korszerű konstrukciójú váltóáramú polarográf a tast-elv felhasználásával kiküszöböli a kapacitív áram káros hatását, így érzékenységre és felbontóképességre felülmúlja a hagyományos egyenáramú polarográfokat.

Az igényeknek megfelelően réz, ólom, cink, kadmium és nikkel meghatározására dolgoztunk ki módszereket a szulfidérces mintákban leginkább várható koncentráció-tartományban, mintegy három koncentráció-nagyságrenden belül.

5.1.1. Törzsoldat készítése

Szulfidos ércek esetén — az anion a szulfid mellett lehet szulfát, hidroxid vagy karbonát is — a mintát sósav—salétromsav elegyében oldjuk fel, az oldási módszer hasonló az S-1 törzsoldat készítéséhez (3.2.2. pont), de a P-10 polarográfiás törzsoldat 10 g/l

*KÁRPÁTI J. 1940: Közlemények a M. Kir. Földtani Intézet Laboratóriumából. 1. kötet — Fizikokémiai Kutatások — MÁFI Alk. Kiadványai. — Budapest.

mintakonzentrációjú. A törzsoldatot 1:1 arányban hígított desztillált sósavval (vezető elektrolit) készítjük, szűrése nem szükséges.

Jól beváltak a teflon bombákban végzett feltárások is, a B–5 törzsoldatot (3.2.2. pont) a P–10 törzsoldathoz hasonlóan használjuk. Azoknál a mintáknál, ahol feltételezhető, hogy a fenti elemek — részben vagy egészben — szilikátos kötésben vannak, a bombában a feltáró savkeverékhez fluorhidrogénsavat is teszünk (3.1.3. pont). A fluoridnak a polarográfiai elemzésekre gyakorolt káros hatását platina tálban történő feltárásnál a lefüstöléssel, bombás feltárás esetén bórsav adagolással kerüljük el (F–1 és BF–1 törzsoldatok).

5.1.2. Mérés savas közegben

A P–10 vagy B–5 törzsoldatból 50 ml-es mérőlombikba 5–25 ml-t pipetázunk, 5 ml 200 g/l aszkorbinsav oldatot (oxigén mentesítő) és 1 ml 5 g/l zselatin oldatot (primer maximum lecsökkentő) adunk hozzá, jelig töltjük és az oldatot polarografáljuk. A 0,2–0,8 mol/l sósavas közegben a réz, a kadmium és az ólom határozható meg szelektíven ugyanabból az oldatból.

Az egyes elemek koncentráció-tartományainak extrém eltolódásától eltekintve a meghatározások általában zavartalanok, legfeljebb kis mennyiségű réz kiértékelését teszi nehezkessé a nem megfelelő minőségű sósav (a házilag újra desztillált, vagy az originális Carlo ERBA sósav minősége megfelelő).

5.1.3. Mérés lúgos közegben

A P–10 vagy B–5 törzsoldatból 5–15 ml aliquot részt és ugyanannyi 1:1 hígítású 25%-os NH_3 oldatot főzőpohárba mérünk, és addig forraljuk, amíg a keletkezett csapadék (főleg vas- és alumínium-hidroxid) jól szűrhetően leválik, kihűlés után 10 ml 40 g/l metolt és 200 g/l nátrium-szulfidot tartalmazó oldatot, valamint 0,5–1,0 ml 5 g/l zselatin oldatot adunk hozzá, átöntjük 50 ml-es mérőlombikba, és jelig töltjük. Szűrés után az oldat közvetlenül polarografálható cink tartalmát mérjük.

Amennyiben a cink mellett a nikkelt is meg kell határozni, a mérés szelektivitása érdekében 0,2 mol/l kálium-rodanid koncentrációjú oldatban végezzük a polarografálást. A rodanid komplexképző hatása miatt a nikkel csúcspotenciálja kellőképpen eltávolodik a cinktől. Ha a meghatározandó elem koncentrációja a mintában olyan nagy, hogy a törzsoldatot hígítani kell, a szükséges vezető elektrolit mennyiségét ammónium-klorid oldat adagolásával biztosítjuk úgy, hogy kb. 0,3 mol/l NH_4Cl koncentrációjú legyen.

5.1.4. Kiértékelés

Az eredmények kiértékelése grafikusán történik. A négyszög hullám polarográfiai csúcs magassága arányos a depolarizáló ion koncentrációjával, ez a csúcsmagasság — amelyet az alapvonaltól számítunk — milliméterben leolvasható a polarogramról. A jó mennyiségi kiértékelés egyik feltétele, hogy a csúcsmagasság a műszer kitérés tartományának középső harmadába essen, ezt pedig a műszer érzékenységi tartományának megfelelő megválasztásával érhetjük el. A mérési tartományokban minden elemre kalibráló diagramot kell felvenni, ennek alapján adjuk meg az eredményt.

A polarográfiai meghatározások érzékenységét és pontosságát igen sok tényező befolyásolja, amely közül a legerősebb hatást más depolarizátorok jelenléte fejt ki.

Az említett elemeket például a szulfidos ércekben kísérheti arzén, antimon, ón, bizmut, molibdén stb., amelyek zavaró hatását — feldúsulásuk esetén — figyelembe kell venni (a pH és sókoncentráció változtatásával, komplexképzők felhasználásával stb.).

Tájékoztató elmondható, hogy a fenti elemek 0,5% alatt $\pm 0,01\%$; 0,5–5,0% tartományban $\pm 0,05\%$ maximális hibával határozhatók meg. A 4. táblázatban megtalálhatók e meghatározások legfontosabb paraméterei és körülményei.

5.2. Potenciometriás titrálások

A potenciometriás titrálások esetén az oldatba merülő elektródok között fellépő feszültséget mérjük, a titrálás végpontjának környeztében beálló szignifikáns feszültségváltozás alapján állapítható meg a térfogatos meghatározás végpontja, amelynek alapján a meghatározandó elem koncentrációja megadható. A műszeres végpontjelzést olyan esetekben alkalmazzuk, amikor a titrálás végpontja vizuálisan nem, vagy csak jelentős hibával állapítható meg (erősen színes, átlátszatlan, zavaros stb. oldatok). A potenciometriás titrálások előnye, hogy megfelelő titrálokészülék használatával a titrálási folyamat automatizálható.

5.2.1. Vas(II) kromatometriás titrálása

A kétértékű vasat tartalmazó oldatot kálium-bikromát oldattal titráljuk erősen savas közegben. A titrálás végpont előtti szakaszában a redoxpotenciált a Fe(II):Fe(III) koncentráció-arány, a túltitrálási szakaszban a Cr(III):Cr(VI) arány szabja meg, a kettő közötti különbség a végpont környezetében meredek lépcső alakjában jelentkezik a titrálási görbén, a differenciális titrálási görbén pedig csúcsként.

5.2.1.1. A titrálandó oldat előkészítése

0,5–1,0 g finomra porított mintát platinatégelybe mérünk, kevés ionmentes vízzel szuszpendáljuk, 8–10 ml 1:1 hígítású kénsavat teszünk hozzá, majd kb. ugyanannyi 39%-os fluorhidrogén-savat. A téglyt platinafedővel lefedjük és dróthálóra állítjuk. Kis lánggal óvatosan melegítjük forrássig, amelyet fehér gőzök megjelenése jelez, és még három percig folytatjuk a forralást. 250 ml-es pohárba 100 ml telített bórsav oldatot és egy kiskanál nátrium-hidrogén-karbonátot teszünk, ebbe mossuk át a téglya tartalmát (fedőt is). A pezsgés miatt az oldatot óráüveggel lefedjük.

5.2.1.2. Kézi titrálás

A potenciometriás titráláshoz platina (Radelkis *OP-617*) vagy grafit (*OP-C 7111D*) mérőelektrodot és kalomel (*OP-830*) vagy ezüst-klorid (*OP-831*) referencia elektrodot használunk. Az elektródokat Radelkis *OH-204/1 Univerzális pH-mérő*-höz kapcsoljuk, mV mérési tartományba állítjuk a műszert. 0,017 mol/l (0,1 n) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ és 1 mol/l H_2SO_4 koncentrációjú oldattal titrálunk úgy, hogy a titrálószer 0,1 (esetleg 0,2) ml-enként adagoljuk a titrált oldathoz, és az ehhez tartozó potenciál-változást leolvassuk a műszeren. Ez a feszültségváltozás a titrálás elején közel nulla, a végpont előtt megnő, utána

4. táblázat

Cu, Pb, Cd, Zn és Ni polarográfias meghatározásának körülményei és a mérések legfontosabb paraméterei

Elem	Alapoldat	Műszer érzékenységi tartomány	Mérési koncentráció-tartomány %	Kalibráló koncentráció-tartomány	Kézdeti potenciál V	Csúcs-potenciál V	Konfidencia határ* mol/l	Lehetséges zavaró elemek
Cu	erősen savas, 0,2–0,8 mol/l HCl	$40 \cdot 10^{-8}$	0,1 – 8,0	0,1 – 0,8 mg Cu/50 ml	–0,1	–0,25 – –0,27	$3 \cdot 10^{-7}$	Sb/III/, Bi, Sn
		$30 \cdot 10^{-8}$	0,05 – 5,0					
		$10 \cdot 10^{-8}$	0,02 – 0,05	0,01 – 0,8 mg Cu/50 ml				
Pb	0,2–0,8 mol/l HCl	$20 \cdot 10^{-8}$	0,1 – 6,0	0,1 – 0,8 mg Pb/50 ml	–0,3	–0,45 – –0,48	$1 \cdot 10^{-7}$	Mo, As, Sn, Sb/III/
		$40 \cdot 10^{-9}$	0,02 – 0,10	0,01 – 0,08 mg Pb/50 ml				
Cd	0,2–0,8 mol/l HCl	$30 \cdot 10^{-8}$	0,05 – 5,0	0,1 – 0,8 mg Cd/50 ml	–0,5	–0,63 – –0,65	$2 \cdot 10^{-7}$	Mo
Zn	0,3 mol/l NH_4Cl	$30 \cdot 10^{-8}$	0,5 – 8,0	1,0 – 8,0 mg Zn/50 ml	–0,9	–1,18 – –1,21	$3 \cdot 10^{-7}$	Fe
		$15 \cdot 10^{-8}$	0,1 – 5,0					
		$40 \cdot 10^{-9}$	0,02 – 0,5	0,1 – 0,8 mg Zn/50 ml				
Ni	0,3 mol/l NH_4Cl	$15 \cdot 10^{-8}$	0,5 – 10,0	1,0 – 5,0 mg Ni/50 ml	–0,8	–0,93 – –0,95	$3 \cdot 10^{-7}$	Fe/II/
		$40 \cdot 10^{-9}$	0,02 – 0,5	0,1 – 0,8 mg Ni/50 ml				

*megbízhatóan meghatározható legkisebb koncentráció, 1 g minta/l

útból csökken. Azt az oldattérfogatot fogadjuk el végpontnak, amelynél a tized milliliterenként leolvasott feszültségváltozás a legnagyobb. A Fe(II) tartalmat bemérés és a titrálószersz koncentrációjának figyelembevételével a hagyományos módon számíttuk ki.

Korrektúra: ismert Fe(II) tartalmú anyagot (pl. Mohr-sót) ugyanúgy megcitrálunk, az elméleti és a gyakorlati FeO tartalom különbségével – amely a levegő oxidáló hatásának tulajdonítható – korrigáljuk az ismeretlen minta FeO tartalmát.

5.2.1.3. Automatikus (pre-set) titrálás

Ugyanazokat az elektródokat használva a titrálást Radelkis *OP-506 Automatikus titriméter*-rel is elvégezhetjük az 5.2.1.1. pont szerint előkészített oldatból.

Ajánlott műszer paraméterek:

End-point potential: 575 mV, inc., range 0,4 V

Anticipation: 60–80 mV, time delay: 5 sec

Indikátor elektród: platina (*OP-617*)

Referencia elektród: 0,1 mol/l KNO_3 inert sóhidas, 1 mol/l KCl töltésű ezüst-klorid (*OP-820*)

A végpont potenciál értékét a grafikus felvett titrálási görbéből állapítjuk meg a potenciál lépcső közepe alapján, és gyakran ellenőrizzük, mert értéke függ az elektródok egyedi tulajdonságaitól, állapotától.

Az *OP-506* titráló készülék használata esetén a bemérést és a mérőoldat koncentrációját úgy kell megválasztani, hogy a fogyás ne haladja meg a 25 ml-t. Amennyiben az *OP-506* titráló készülékhez az *OP-930* automata burettát használjuk, a maximális végtérfogat 20 ml.

5.2.2. Alumínium komplexometriás titrálása

Az alumínium komplexometriás meghatározására más zavaró elemek (Fe, Ti, Mn stb.) jelenlétében szelektív EDTA kiszorításos visszatitrálási módszert használunk (SAJÓ I.*).

A Li–2, Na–2 (vagy K–2) törzsoldatból aliquot részt titráló pohárba mérünk, hozzáadunk annyi 0,05 mol/l EDTA oldatot, hogy a komplexképzés után is feleslegben maradjon. Hozzáadunk 10 ml pH = 5,8 acetát puffert és felforraljuk, majd 10 ml pH = 5,5 foszfát puffert és még három percig tovább forraljuk, majd lehűtjük az oldatot. A foszfát-ion kiszorítja a titánt EDTA komplexéből, viszont a vas, alumínium és mangán EDTA komplexbe lép. Az EDTA feleslegét 0,05 mol/l cink-acetát oldattal visszatitráljuk 1 ml indikátor oldat jelenlétében. Az indikátor oldat 10 g/l koncentrációban tartalmaz kálium-hexaciano-ferrát(III)-ot és kálium-hexaciano-ferrát(II)-ot. Ez utóbbit a titrálás végpontjánál a cink csapadék alakjában eltávolítja a titrált oldatból, és ez 110–120 mV-os redoxpotenciál-változást idéz elő a végpont környezetében. Ezután kb. 50 ml telített nátrium-fluorid oldatot adunk a titrált oldathoz, három percig forraljuk, majd lehűtjük és 1 ml indikátor oldatot adunk hozzá.

Az alumínium a fluoriddal igen stabil komplexet képez, így az alumíniumhoz kötött EDTA felszabadul, és cink mérőoldattal visszatitrálható az előző titráláshoz hasonlóan.

*SAJÓ I. 1955: Acta Chim. Hung. 6. (3–4): 251.

A két fogyás közötti különbség alapján számítjuk ki a minta Al_2O_3 tartalmát. A titánnak a foszfát, az alumíniumnak a fluorid komplexétől az oldat csapadékos lehet, a vas EDTA komplexétől pedig sárga, de ez nem zavarja a műszeres végpontjelzést.

Kézi titrálás esetén a potenciometriás végpontjelzést és a kiértékelést az 5.2.1.2. pontban foglaltakhoz hasonlóan végezzük el. Ügyeljünk arra, hogy a végpont közelében lassan titráljunk a redoxpotenciál lassú beállásának megfelelően.

Automatikus titrálásnál az 5.2.1.3. pontban leírtakhoz hasonlóan járunk el. A végpont potenciált azonban egyértelműen előre megadni nem lehet, mivel a titrálás kezdetkor különböző redox-viszonyok alakulnak ki a minta vastartalmától és a pH-tól függően. Az **OP-506** titráló készülék ajánlott paraméterei az alumínium meghatározásához a következők:

End-point potential: kezdeti potenciál + 60 mV az első visszatitráláskor,
kezdeti potenciál + 55 mV a második (fluoridos) visszatitráláskor

Selector: mV, range 0,4 V incr.

Anticipation: 50 mV, time delay: 10 sec

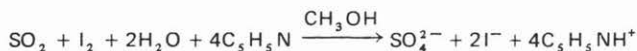
Indikátor elektród: platina (**OP-617**)

Referencia elektród: 0,1 mol/l KNO_3 inert sóhidas 1 mol/l KCl töltésű ezüst-klorid (**OP-820**)

5.2.3. Víz Karl FISCHER-féle titrálása bipotenciometriásan

A kőzetminták a vizet különböző erősségű kötésben tartalmazzák a tapadó nedveségtől kezdve a kristályrácsba beépült hidroxid csoportokig. A tapadó nedvességet szárítással (1 órán át 105°C -on) határozzuk meg. A minta további víztartalmát két lépésben nyerhetjük ki. Ha az – elsősorban agyagos – mintát 8–12 órán át vízmentes metilalkoholban áztatjuk, a rácsközi (rétegeközi) vizet extraháljuk ki. A minta teljes víztartalmát $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ -ra történő atmoszférikus hevítés során adja le, beleértve szervesanyag-tartalmának – részleges vagy teljes – elégetése során keletkezett vizet. A termikus bomlás során felszabaduló vízgőzt vívőgáz segítségével vízmentes metilalkoholban nyeljük el a meghatározás érdekében.

A metilalkoholban oldott vizet Karl FISCHER oldattal titráljuk meg. A titráló oldat piridin és metanol 4:10 arányú elegye, amelyben literenként 100 g kén-dioxidot és 130 g jódot oldanak fel. Az ún. vízárték (1 ml mérőoldat fogyasztanak megfelelő vízmennyiség mg-ban kifejezve) növelése érdekében a gyári kiszorítású Karl FISCHER oldatban még 50–80 g jódot szoktunk feloldani. A metilalkohollal kioldható anyagok, illetve a termogáz és komponensei a titrálási reakciót nem zavarják, a Karl FISCHER oldat a vízzel specifikusan reagál:



A titrálást az **OP-506** automata titráló készülékkel, vagy az általa vezérelt **OP-930** automata burettával végezzük bipotenciometriás végpontjelzéssel. A két platina mérőelektródot egy külön tápegységgel a titrálandó oldatban polarizáljuk kb. 50 mV egyenfeszültséggel. Amíg az elektródok között ez a feszültség fennáll (a titrálás végpontja előtt), a készülék

adagolja a titrálószeret. A víztartalom megtitrálása után a végpontnál a Karl FISCHER oldatból elemi jód kerül a titrált oldatba, és ez depolarizálja a katódot. Az áram megindulásával az elektródok közötti potenciál közel nullára esik le, a készülék a titrálószer adagolását leállítja. Az **OP-506** műszer ajánlott paraméterei bipotenciometriás titráláshoz:

End-point potential: 7 mV, range: 0,4 V incr.

Anticipation: 100 mV, time delay: 10 sec

Elektródok: platina pár (a tápegységgel együtt házi készítésű).

A víz elnyeletéséhez használt vízmentes metilalkoholt úgy készítjük, hogy a kereskedelmi vízmentes nátrium-szulfáton szárítjuk, a maradék víztartalmat Karl FISCHER oldattal megtitráljuk. A titráló oldat bomlékonysága miatt hatóértékét változtatja, ezért a vízmeghatározás előtt, illetve után ismert mennyiségű oxálsav-dihidráttal titrálásával meghatározzuk az aktuális vízértéket ($126,1 \text{ mg C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartalmaz 3,6 mg vizet).

5.3. Direkt potenciometria

A potenciometriának a közet- és vízminták egyes nem-fémes elemeinek (főleg F és Cl) meghatározásában jutott szerep. A fluor fontos ásványképző elem, a klorid pedig a természetes vizek és az üledékes kőzetekből vízzel kioldható anyagok egyik fontos komponense.

A meghatározások elvi alapját a NERNST egyenlet fekteti le, amely szerint a kérdéses ionra szelektíve érzékeny elektród potenciálja és az ion aktivitásának logaritmusuk között lineáris összefüggés van. Ez a logaritmikus függvény adja a módszer hátrányát: relatív pontatlanságát, és előnyét: érzékenységét. A direkt potenciometriás eljárás lényegesen gyorsabb a korábban alkalmazott (titrimetriás, gravimetriás) módszereknél, de sok problémát okoz az egyes elektródok ion-specifikussága, szelektivitása. Például a kloridérzékeny elektród működését különböző mértékben zavarja a bromid, jodid, és szulfid-ion jelenléte, a fluorid-érzékeny elektród számára a fluorid-komplex képző elemek (Al, Fe, Ti, Si, B) jelenléte jelent akadályt. Emellett a potenciometria az ion koncentrációjától és töltésétől függ. Ezért a potenciometriás mérésektől csak akkor várhatunk jó eredményt, ha a zavaró hatásokat elhárítjuk vagy a meghatározandó oldattal közel egyező összetételű kalibráló oldattal kompenzáljuk.

5.3.1. Kloridtartalom meghatározása

Az üledékes kőzetek vízzel oldható ionjainak meghatározása során (vagy vízmintákból) a kis mennyiségű kloridot potenciometriásan határozzuk meg, míg a nagyobb mennyiségű klorid meghatározása számára az argentometriás titrálás előnyösebb.

25 g mintát 250 ml-es mérőlombikba teszünk és frissen kiforralt desztillált vízzel jelig töltjük és jól lezárjuk. Időnként felrázzuk és egy-két napig állni hagyjuk a mintát. Ha a szuszpenzió nem ülepedik ki teljesen, centrifugálással tisztítjuk, és az oldat tisztájából 50 ml-t egy 100 ml-es mérőlombikba mérünk be. 5 ml pH = 4 puffer (250 g nátrium-acetátot 200 ml vízben oldunk, oldódás után

220 ml jégecetet adunk hozzá) segítségével beállítjuk a pH-t és az ionkoncentrációt. Jelig töltjük; az oldatban a minta koncentrációja 50 g/l.

Radelkis OH-204/1 *Univerzális pH-mérő*-n mérjük a potenciált klorid-szelektív elektród (OP-CI-711) és 0,1 mol/l KNO_3 inert sóhidas 1 mol/l KCl-dal töltött ezüst-klorid referencia elektród (OP-820) között. A meghatározáshoz kalibráló oldatsorozatot készítünk 10–2000 mg/l klorid koncentráció tartományban, ami a mintára nézve 0,02–4,0% klorid tartományt jelent. A kalibráló görbén a klorid koncentráció logaritmusát ábrázoljuk az abszcisszán, a mV-ban kifejezett potenciált pedig az ordinátán, az ismeretlen oldat klorid tartalmát a görbéről grafikusán határozzuk meg mg/l Cl-ban vagy Cl%-ban kifejezve.

A törzsoldat ezen kívül – a megfelelő adalék anyagokkal ellátva – a vízzel oldható nátrium-, kálium-, kalcium-, magnézium- és szulfáttartalom meghatározására is felhasználható.

5.3.2. Kőzetminták fluoridtartalmának meghatározása

A meghatározást a Ci-1 törzsoldatból készítjük (3.3.3.). A fluorid-komplex képzésre hajlamos elemek (Al, Fe, Ti, Si) ebben az oldatban citrát-komplexben vannak a fluoridtartalom felszabadítása érdekében. A pH ($4,5 \pm 0,1$) és az ionerősség (1,05 mol/l Na^+ és K^+) stabilizálását az oldat citrát-puffer (0,5 mol/l citrát) és kálium-nitrát tartalma biztosítja.

A kiértékeléshez kalibráló sorozatot készítünk 100 mg/l fluorid-koncentrációjú törzsoldat segítségével (1,105 g a. lt. NaF/500 ml), 0,3–60 mg/l F koncentráció tartományban. A tiztagú kalibráló-oldat sorozat a kőzetminta 0,03–6,0% F tartományát fogja át, és tartalmazza a meghatározandó oldatok készítéséhez használt puffer, KNO_3 és Na_2CO_3 mennyiséget. A meghatározás eredményét a kalibrációs görbéről olvassuk le, amelyen a mért potenciált ábrázoljuk mV-ban kifejezve a fluorid koncentráció logaritmusának függvényében. A kalibráló görbe ebben a tartományban közel lineáris.

A potenciált OH-204/1 készüléken mérjük az OPF-7111D fluorid-érzékeny indikátor elektród és az OP-820 0,1 mol/l KNO_3 inert sóhidas 1 mol/l KCl-lal töltött ezüst-klorid referencia elektród között.

A fluorid meghatározást a minta alumíniumtartalma 20% Al_2O_3 feletti koncentrációban már zavarja (negatív hibát okoz), ilyen esetekben a kalibráló oldatok összetételét a meghatározandó oldat összetételéhez hasonlóan választjuk meg.

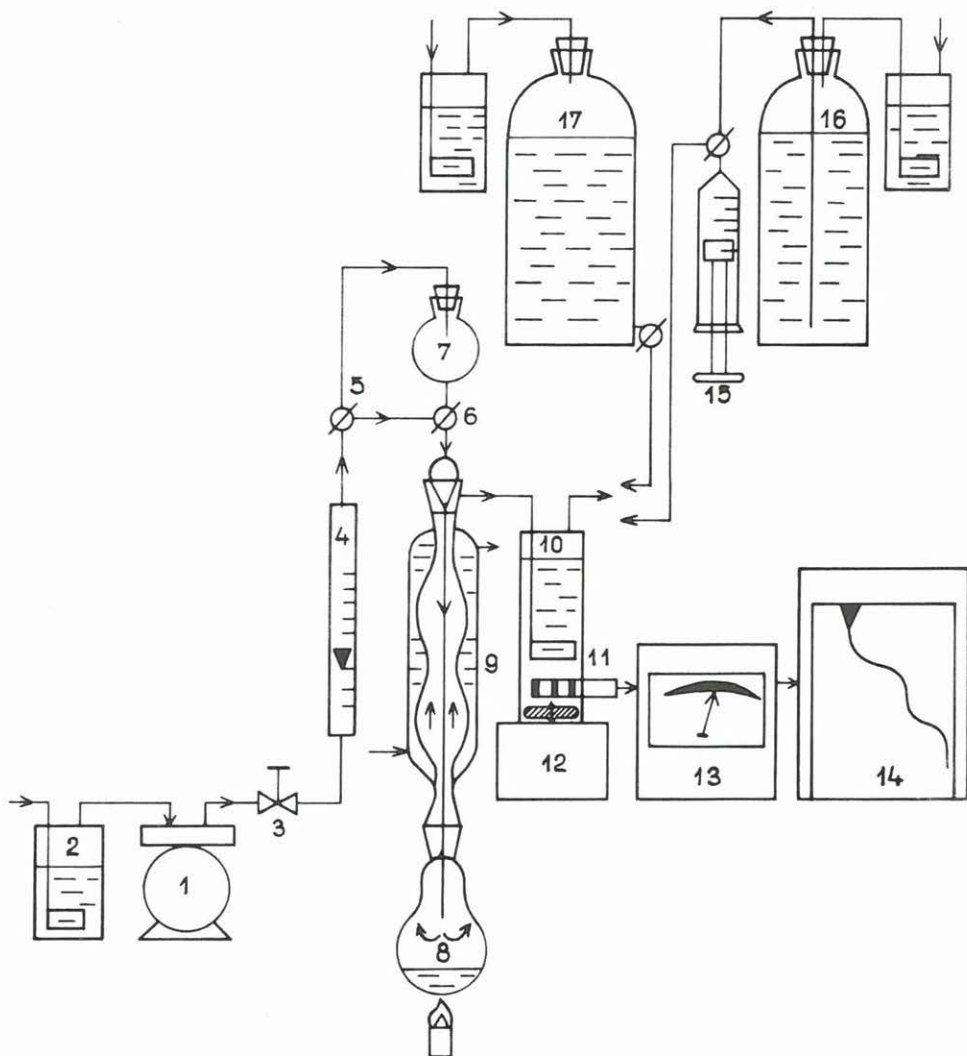
5.4. Konduktometria

5.4.1. Szén-dioxid meghatározása kőzetekből

A meghatározás elvi alapjául az szolgál, hogy az egykomponensű elektrolit elektromos vezetése adott tartományon belül közelítőleg arányos az elektrolit koncentrációjával. Amennyiben ezt az elektrolitot úgy választjuk meg (bárium-hidroxid oldat), hogy az ionjai mennyiségi reakcióba lépjenek a szén-dioxiddal, és ionosan nem disszociáló reakció termékek keletkezzenek,



az oldat elektromos vezetése az elnyelt szén-dioxid mennyiségével függ össze. A bárium-hidroxid oldat koncentrációjának aktuális megválasztásával a mérési tartományt és az érzékenységet állíthatjuk be a mintaanyagtól függően.



6. ábra. Szén-dioxid konduktometriás meghatározására alkalmazott berendezés felépítése

1. Membránszivattyú, 2. gázmosó, 3. tűszelep, 4. rotaméter, 5–6. háromágú csapok, 7. savtartály, 8. szén-dioxid fejlesztő lombik, 9. reflux hűtő, 10. bárium-hidroxidos elnyelőtő, 11. konduktometriás mérőelektrod (OK-902), 12. mágneses keverő, 13. konduktométer (OK-102/1), 14. rekorder (Radelkis OH-814 vagy MTA Kutesz 175), 15. dugattyús adagoló, 16. bárium-hidroxid tartály KOH-os levegőszűrővel, 17. ionmentes víz tartály KOH-os levegőszűrővel

A 6. ábrán látható készülékben a szén-dioxidot savas bontással szabadítjuk fel a mintából, vivőgáz segítségével az elnyelető oldatba vezetjük, az oldat elektromos vezetését regisztráló konduktométerrel mérjük.

A membránszivattyú a gázmosón (300 g/l KOH) keresztül szívja be a levegőt. A vivőgáz sebességét a tűszeleppel állítjuk be és a rotaméteren ellenőrizzük (8–9 l/óra 22 °C-on). A vivőgáz a háromágú csapok állásától függően a savtartályon vagy a középső csövön keresztül jut be a szén-dioxid fejlesztő lombikba. Ebben a lombikba mértük be előzetesen a mintát, és a savtartályból ide öblítjük át a kb. 10 ml 1:1 hígítású kénsavat (öblítés kiforralt ionmentes vízzel, háromszor). A savval gyengén forraljuk a mintát, és a keletkezett szén-dioxidot a vivőgáz a reflux hűtőn át elszállítja a bárium-hidroxidos elnyeletőbe. Az elnyelető gázszűrőcsőve alatt helyezkedik el a konduktometriás mérőelektród (OK–902). Az oldat keveréséről mágneses keverő (OP–912/3) gondoskodik. Az elektromos vezetést a OK–102/1 konduktométer méri 5 mS tartományban, és rekorder (Radelkis OH–814 vagy MTA Kutesz 175) regisztrálja.

Az elnyelető oldat készítésekor 180 ml frissen kiforralt ionmentes vízhez 5 ml kb. 0,15 mol/l bárium-hidroxid (azaz $49,5 \text{ g/l Ba(OH)}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$) oldatot adagolunk a dugattyús adagoló segítségével a kálium-hidroxidos levegőszűrővel ellátott bárium-hidroxid tartályból. A kiforralt ionmentes vizet a tartályból adagoljuk, amely szintén kálium-hidroxidos levegőszűrővel van ellátva.

A fenti beállítás mellett a készülék 0,6–42,0 mg CO_2 tartományban mér $\pm 0,30 \text{ mg CO}_2$ szórással, amely 0,5–2,0 g minta bemérése esetén 0,03–8,4% CO_2 tartományt fed át.

Karbonátos alapanyagú minták szén-dioxid tartalmának meghatározására a munkaigényesebb, de pontosabb gázvolumetriás módszer (Módszertani Közlemények, Kémiai elemzések 1973, 22. oldal) inkább ajánlott.

Amennyiben a minta zavaró mennyiségben tartalmaz sav hatására bomló szulfidot, valamint halogenidet, a mintához mintegy 0,5 g ezüst-szulfátot adunk a zavarás elkerülésére.

Az eredmények kiértékelése grafikusán történik kalibráló görbe segítségével, amelynek abszcisszáján a széndioxid mg-ban kifejezett mennyiségét, ordinátáján a vezetési jelet ábrázoljuk a regisztrátum egységeiben kifejezve. A kalibrációt 0,08 mol/l kálium-hidrogén-karbonát oldat aliquot részeivel, illetve nemzetközi standard kőzetmintákkal végezzük el.

A szén-dioxid tartalomnak a fentiekben leírt konduktometriás mérése alapját képezi a termikus bontással karbonátokból felszabadított, illetve szervesanyag oxidatív bomlásából keletkező szén-dioxid meghatározásának.

TARTALOM

1. Bevezetés.	3
2. Ajánlott elemzési rendszerek	5
2.1. Szilikátos (magma) közettípus	5
2.2. Hidroszilikátos (agyagos) közettípus	5
2.3. Karbonátos közettípus	9
2.4. Bauxitos közettípus	9
2.5. Szulfidos érc típus	10
3. Feltérési módszerek	11
3.1. Ömlesztéses feltérások	11
3.1.1. Lítium-metaborátos feltérás.	11
3.1.2. Szódás feltérás	12
3.1.3. Kálium-hidroxidos feltérás	12
3.1.4. Kálium-piroszulfátos feltérás	13
3.2. Savas feltérások.	13
3.2.1. Sósavas oldás	13
3.2.2. Sósav-salétromsavas feltérás	14
3.2.3. Sósav-fluorhidrogénsav-perklórsavas feltérás.	14
3.3. Speciális feltérások	15
3.3.1. Feltérás szóda és nátrium-peroxid keverékével.	15
3.3.2. Szulfidércek nátrium-peroxidos feltérása	16
3.3.3. Feltérás fluorid meghatározásához	16
4. Spektrometriás módszerek	17
4.1. Atomabszorpciós és lángemissziós spektrometria	17
4.1.1. A lángtechnikájú atomabszorpciós spektrometria használatának lehetőségei és korlátai.	17
4.1.2. Kalibráló oldatsorozatok	18
4.1.2.1. Kalibráló oldatsorozat savval oldható Ca, Mg, Fe (Sr és szulfát) meghatározásához.	18
4.1.2.2. Kalibráló oldatsorozat Li-1 törzsoldatból végzendő elemzésekhez	18

4.1.2.3. Kalibráló oldatsorozat F–1 törzsoldatból végzendő elemzésekhez	18
4.1.2.4. Kalibráló oldatsorozat kovasavtartalom meghatározásához	18
4.1.2.5. Kalibráló oldatsorozat ritka alkáli-fémek meghatározásához	19
4.1.2.6. Kalibráló oldatsorozat szulfidos mintákból származó Cu, Zn és Pb meghatározásához	19
4.1.2.7. Összehasonlítás standard kőzetmintákból nyert adatokkal	19
4.1.3. Atomabszorpciós méréstechnika.	19
4.2. Lángfotometria, lítium belső standarddal	23
4.2.1. Kalibráló oldatsorozat	23
4.2.2. Lángfotometriás méréstechnika	24
4.3. Spektrofotometria.	24
4.3.1. Az összes vas(III)-oxid tartalom meghatározása	24
4.3.2. Mangán-oxid tartalom meghatározása	25
4.3.3. Titán-dioxid tartalom meghatározása.	25
4.3.4. Foszfáttartalom meghatározása	25
4.3.5. Maradék-kovasav meghatározása.	26
4.3.6. Szilícium-dioxid tartalom meghatározása főkomponens tartományban.	26
5. Elektroanalitikai módszerek	29
5.1. Polarográfia	29
5.1.1. Törzsoldat készítése.	29
5.1.2. Mérés savas közegben	30
5.1.3. Mérés lúgos közegben.	30
5.1.4. Kiértékelés.	30
5.2. Potenciometriás titrálások.	31
5.2.1. Vas(II) kromatometriás titrálása.	31
5.2.1.1. A titrálandó oldat előkészítése	31
5.2.1.2. Kézi titrálás	31
5.2.1.3. Automatikus (pre-set) titrálás	33
5.2.2. Alumínium komplexometriás titrálása	33
5.2.3. Víz Karl Fischer-féle titrálása bipotenciometriásan.	34
5.3. Direkt potenciometria	35
5.3.1. Kloridtartalom meghatározása	35
5.3.2. Kőzetminták fluoridtartalmának meghatározása	36
5.4. Konduktometria	36
5.4.1. Szén-dioxid meghatározása kőzetekből	36